



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.







Percy

2nd









Chironhoff

3-VIP  
(Percy)





---

**Holzstiche**  
aus dem xylographischen Atelier  
von Friedrich Vieweg und Sohn  
in Braunschweig.

**Papier**  
• aus der mechanischen Papier-Fabrik  
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen  
bei Braunschweig.

---

# DIE METALLURGIE,

GEWINNUNG UND VERARBEITUNG

DER

METALLE UND IHRER LEGIRUNGEN, IN PRAKTISCHER  
UND THEORETISCHER, BESONDERS  
CHEMISCHER BEZIEHUNG.

VON

JOHN PERCY, M. D., F. R. S.,

Professor der Metallurgie an der „*Government School of mines*“ zu London.

ÜBERTRAGEN UND BEARBEITET

VON

DR. F. KNAPP,

Professor der technischen Chemie und Metallurgie am Polytechnicum zu Braunschweig,

UND

DR. HERMANN WEDDING,

Königl. Preuss. Bergrath und Dozenten der Eisen-Hüttenkunde und Probirkunst an der  
Berg-Akademie zu Berlin.

---

AUTORISIRTE DEUTSCHE AUSGABE UNTER DIRECTER  
MITWIRKUNG DES ENGLISCHEN VERFASSERS.

---

ZWEITER BAND.

EISENHÜTTENKUNDE.

ERSTE ABTHEILUNG.

---

MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

---

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1864.

1864  
2. Aufl.  
AUSFÜHRLICHES HANDBUCH

DER

# EISENHÜTTENKUNDE.

GEWINNUNG DES ROHEISENS

UND

DARSTELLUNG DES SCHMIEDEEISENS UND STAHLs,

IN

PRAKTISCHER UND THEORETISCHER BEZIEHUNG,

UNTER

BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DER ENGLISCHEN  
VERHÄLTNISSE.

o. c. VON

JOHN PERCY, M. D., F. R. S.,

Professor der Metallurgie an der „Government School of mines“ zu London.

BEARBEITET

VON

o. c. DR. HERMANN WEDDING,

Königl. Preuss. Bergath und Dozenten der Eisen-Hüttenkunde und Probirkunst an der  
Berg-Akademie zu Berlin.

IN ZWEI ABTHEILUNGEN.

ERSTE ABTHEILUNG.

MIT GEGEN 260 IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1864.

J. G.

THE NEW YORK  
PUBLIC LIBRARY

49434A


ASTOR. LENOX AND  
TILDEN FOUNDATIONS  
R 1922 L

NEW YORK  
PUBLIC  
LIBRARY



1344  
APR 1 5  
Vorrede des Verfassers.

---

 In der Vorrede zum ersten Theil dieser „Metallurgie“, welcher am Ende des Jahres 1861 erschien, wurde angekündigt, dass ein zweiter Band das Werk vollenden werde, und die Hoffnung ausgesprochen, dass derselbe im Jahre 1862 würde erscheinen können. Indessen ist weder die Ankündigung, noch die Hoffnung erfüllt worden, und eine Entschuldigung gegen die Leser wird daher zur Pflicht. Bei Verhandlungen mit vielen Personen, welche mit der Erzeugung des Roheisens und der Darstellung des Schmiedeeisens und Stahls zu thun haben, kam der Verfasser bald zu der Ueberzeugung, dass eine solche Behandlung, wie sie ursprünglich diesen Gegenständen zgedacht war, nicht genügen würde, und er beschloss daher, demgemäss nach einem weit umfassenderen Plane, als wie er zuerst beabsichtigte, vorzugehen. Eine derartige Aenderung der Grundlagen zwang natürlich zu einer weiteren grossen Arbeit und einem entsprechenden Aufwand an Zeit.

Man könnte wohl auf den Gedanken kommen, dass die Chemie des Eisens etwas willkürlich behandelt ist, denn, während die schwefelsauren Salze bis ins Einzelste beschrieben sind, wird nichts über die Chlorverbindungen des Eisens gesagt. In der That sind einzelne Theile dieses Gegenstandes mit grösserer Ausführlichkeit behandelt, als mit Rücksicht auf die Metallurgie des Eisens und Stahls gerade nöthig wäre, aber in dem dritten

und Schluss-Theile dieses Werkes wird sich die Anwendung des hier scheinbar Gleichgültigen zeigen.

Die Resultate von eigenen Forschungen wird man zerstreut in diesem Werke finden. Man hat gegen den ersten Theil angeführt, dass zweckmässiger die Einzelheiten ähnlicher Untersuchungen übergangen, und nur die besonderen Resultate allein mitgetheilt worden wären. Andererseits haben wieder Viele ihre Zustimmung zu erkennen gegeben, zu dem Wege, welcher bezüglich eigener Forschungen eingeschlagen worden war; und so ist denn nach reiflicher Ueberlegung beschlossen worden, nicht von jenem Wege abzuweichen.

Die Chemie des Eisens ist, trotz aller der neuesten Zeit angehörigen Forschungen, noch sehr unvollkommen; ja selbst manche elementare Zweige dieses Gegenstandes sind noch ausserordentlich dunkel. Dahin gehören z. B. die sogenannten Kohleneisen. Die Chemie des Stahls ist wo möglich in noch grösserer Finsterniss befangen. Probleme, welche das höchste chemische Interesse für die Metallurgie des Eisens und Stahls bieten, erwarten erst noch ihre Lösung. Sie fordern für eine erfolgreiche Erforschung die Uebung der höchsten analytischen Geschicklichkeit, und umschliessen Gedanken, die selbst des Studiums derer, welche sich an transcendentalen Forschungen erfreuen, werth sind. Richtig bemerkte Réaumur: „l'utile bien considéré a toujours du curieux, et il est rare que le curieux bien suivi ne mène pas à l'utile.“

So viel Aufmerksamkeit ist in neuester Zeit auf das Feld gewandt worden, welches man gewöhnlich Organische Chemie nennt, dass das der Unorganischen Chemie verhältnissmässig verlassen steht, obwohl es noch eine reiche und reife Ernte verspricht. Im Verlaufe dieses Werkes sind einzelne Punkte, die besonders dringend der Untersuchungen bedürfen, angedeutet worden.

Was die Kosten der Production auf unseren Eisenwerken betrifft, so wird man in den folgenden Blättern kaum irgend eine Belehrung finden. Angaben, welche in dieser Hinsicht nicht aus wirklichen und bona-fide geführten kaufmännischen Büchern entnommen sind, verdienen kein Vertrauen; und nur wenige Eisenwerksbesitzer würden gern so wichtige commercielle Einzelheiten enthüllen. Warum sollten sie auch? Der Verfasser besitzt selbst Kostenangaben, welche ihm im Vertrauen mitgetheilt worden sind, deren Veröffentlichung ihm nicht erlaubt ist. Zwei französische rgen haben jüngst die Kosten der Production u. s. w. au

verschiedenen englischen Eisenwerken mitgetheilt. Sie müssen ihre Kenntniss entweder aus authentischen Quellen geschöpft haben, oder durch Folgerungen zu ihren Schlüssen gekommen sein. Die erste Voraussetzung ist nicht sehr wahrscheinlich, und Ziffern, die aus einer persönlichen Besichtigung bei einem Besuche abgeleitet sind, können uns kein Vertrauen einflößen.

Der Verfasser erkennt mit Vergnügen die werthvolle Unterstützung an, welche ihm von Eigenthümern und Directoren verschiedener Eisenwerke und Anderen zu Theil geworden ist, namentlich von den Herren Darby, Adams und Parry, auf den Ebbw-Vale-Eisenwerken; Clark und Menelaus, auf den Dowlais-Eisenwerken; Levick, von den Blaina- und Cwm-Celyn-Eisenwerken; Octavius Williams, Director der Morfa-Verzinnungswerke zu Llanelly; John Kenyon Blackwell, verstorbenem Director der New-British-Iron-Company; S. H. Blackwell zu Dudley; C. Arkinstall, Director der Bromford-Eisenwerke bei West-Bromwich; Henry Marten, auf den Parkfield-Eisenwerken bei Wolverhampton; E. F. Sanderson, zu Sheffield; John Brown und Genossen, auf den Atlas-Eisenwerken zu Sheffield, und besonders Herrn J. D. Ellis, ebendasselbst; George Shaw, zu Birmingham; Professor William Pole, zu London; Andreas Grill und Sandberg, in Schweden; Dr. Hermann Wedding, zu Berlin; Professor George J. Brush und J. P. Lesley, in den Vereinigten Staaten; endlich von seinen früheren Zöglingen, den Herren H. F. und W. T. Blandford, in Indien; H. Bauermann, W. Weston und W. B. Richardson. Die einzelnen Dienste, welche diese Herren geleistet haben, werden an Ort und Stelle im Texte angeführt werden.

Aber Niemandem ist der Verfasser mehr verpflichtet, als seinem Collegen, Herrn Richard Smith, nicht nur für seine experimentalen und analytischen Arbeiten, sondern auch für seinen Beistand bei der Correctur des Druckes. Herr Smith ist auch der Autor des Artikels über das Probiren der Eisenerze.

Die Arbeiten von Herrn R. W. Mallett, dem Zeichner, und Herrn James Cooper, dem Holzschneider, welche die Illustrationen zu diesem Werke geliefert haben, dürfen nicht mit Still-schweigen übergangen werden. Grössere Sorgfalt oder mehr Gewissenhaftigkeit, als sie auf ihre Arbeit und das Bestreben, Genauigkeit der Zeichnung zu erzielen, verwendet haben, kann man nicht verlangen.

In den meisten Fällen sind die Holzschnitte von den Direk-

toren der betreffenden Werke geprüft und die Beschreibungen der Processe von denselben erfahrenen Autoritäten an Ort und Stelle revidirt worden.

Jeder Theil dieses Werkes wird, so weit es ausführbar ist, in sich selbst abgeschlossen, so dass Diejenigen, welche sich nur für einen besonderen Zweig der Hüttenkunde interessiren, die Wahl haben, den einschlagenden Theil allein zu erwerben. Indessen braucht kaum bemerkt zu werden, dass es ein gemeinschaftliches Band zwischen den verschiedenen Abtheilungen dieser Wissenschaft giebt, welches es unmöglich macht, sie vollständig von einander zu trennen.

Der Schluss-Theil wird Blei, Silber, Gold u. s. w. einschließen, wie dies in der Vorrede zum ersten Theile ausgeführt worden ist.

London, im Februar 1864.

---



# Inhaltsverzeichniss

zur ersten Abtheilung  
des zweiten Bandes.

Erster Abschnitt: Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Eisens und seiner Verbindungen. Seite

<b>Physikalische Eigenschaften</b> . . . . .	1
Reines Eisen im Allgemeinen . . . . .	—
Krystall-System . . . . .	4
Magnetismus . . . . .	6
Festigkeit . . . . .	—
Specifische Wärme . . . . .	7
Ausdehnung durch die Hitze . . . . .	—
Einwirkung der Hitze. Schweissen . . . . .	—
Krystallinisches (körniges) und sehniges Eisen . . . . .	11
<b>Chemische Eigenschaften</b> . . . . .	17
Eisen und Sauerstoff . . . . .	—
Eisenoxydul . . . . .	19
Eisenoxyd . . . . .	20
Eisenoxydhydrat . . . . .	23
Eisenoxyd und Kalk . . . . .	24
Eisenoxydoxydul . . . . .	25
Hammerschlag . . . . .	27
Eisensäure . . . . .	31
Eisen und Wasser . . . . .	33
Eisen und Schwefel . . . . .	36
Achtel-Schwefeleisen . . . . .	38
Halb-Schwefeleisen . . . . .	—
Einfach-Schwefeleisen . . . . .	—
"       "       und Wasserstoff . . . . .	42
"       "       "   Wasserdampf . . . . .	—
"       "       "   Kohlenstoff . . . . .	—
"       "       "   Eisenoxyd . . . . .	43
"       "       "   schwefels. Eisenoxydul od. Eisenoxyd . . . . .	44
"       "       "   Bleioxyd . . . . .	45
"       "       "   kohlensaures Kali oder Natron . . . . .	—

	Seite
Einfach-Schwefeleisen und Holzkohle, Baryt oder Kalk . . . . .	46
„ „ „ Schwefelverbindungen anderer Metalle . . . . .	—
„ „ „ Kieselsäure . . . . .	47
„ „ „ Kieselsäure und Kohlenstoff . . . . .	—
„ „ „ kiesel-säure oder borsäure Alkalien . . . . .	49
„ „ „ „ „ „ Mangansalze . . . . .	—
Anderthalb-Schwefeleisen . . . . .	—
Zweifach-Schwefeleisen . . . . .	51
„ „ „ und Bleioxyd . . . . .	53
Magnetkies . . . . .	54
Sauerstoff-Schwefel-Verbindungen . . . . .	—
Schwefelsaures Eisenoxydul . . . . .	55
Neutrales schwefelsaures Eisenoxyd . . . . .	58
Die übrigen schwefelsauren Eisenoxydverbindungen . . . . .	59
Verhalten der Schwefelverbindungen beim Rösten an der Luft . . . . .	62
Einfach-Schwefeleisen . . . . .	—
Zweifach-Schwefeleisen . . . . .	63
Eisen und Stickstoff . . . . .	64
Stickstoffeisen . . . . .	—
Salpetersaures Eisenoxydul . . . . .	74
„ Eisenoxyd . . . . .	75
Eisen und Phosphor . . . . .	78
Phosphoreisen, $\text{Fe}_{12}\text{P}$ . . . . .	—
„ $\text{Fe}_6\text{P}$ . . . . .	79
„ $\text{Fe}_4\text{P}$ . . . . .	80
„ $\text{Fe}_3\text{P}$ . . . . .	81
„ $\text{Fe}_8\text{P}_3$ . . . . .	—
„ $\text{Fe}_5\text{P}_2$ . . . . .	—
„ $\text{Fe}_3\text{P}_2$ . . . . .	—
Phosphoreisen und Schwefel . . . . .	84
Phosphoreisen und Schwefeleisen . . . . .	85
„ „ Fluorcalcium . . . . .	86
„ „ Kohlenstoff . . . . .	—
Phosphorsaures Eisenoxydul . . . . .	87
„ Ammon-Eisenoxydul . . . . .	89
„ Eisenoxyd . . . . .	90
Phosphorsaurer Kalk, Eisen und Kohlenstoff . . . . .	91
„ „ „ Kohlenstoff und Kieselsäure . . . . .	93
Phosphor- und schwefelhaltiges Eisen . . . . .	94
Mangan und Phosphor . . . . .	—
Eisen und Arsenik . . . . .	95
Arseneisen, $\text{Fe}_2\text{As}$ . . . . .	—
„ $\text{Fe As}$ . . . . .	—
„ $\text{Fe As}_2$ . . . . .	96
„ $\text{Fe}_4\text{As}$ . . . . .	97
„ $\text{Fe}_5\text{As}$ . . . . .	—
Arsenigsaures Eisenoxydul . . . . .	99
Arsensaures Eisenoxydul . . . . .	—
„ Eisenoxyd . . . . .	100
Oberflächenhärtung durch Arsenik . . . . .	102
Silicium . . . . .	—
Amorphes Silicium . . . . .	103
Graphitisches Silicium . . . . .	106
Diamantartiges „ . . . . .	107
Kieselwasserstoff . . . . .	109

# Inhaltsverzeichnis.

XIII

	Seite
Chlorkieselwasserstoff . . . . .	111
Siliciumoxydhydrat . . . . .	112
Silicium und Stickstoff . . . . .	114
Mangan und Silicium . . . . .	—
Eisen und Silicium . . . . .	116
Reduction der Kieselsäure durch Kohlenstoff in Gegenwart von	
Eisenoxyd . . . . .	117
Siliciumeisen und Phosphoreisen . . . . .	121
„ „ Einfach-Schwefeleisen . . . . .	—
Kieselsaures Eisenoxydul und Kohlenstoff . . . . .	125
„ Eisenoxyd . . . . .	127
„ Eisenoxydul und Luft . . . . .	—
„ „ „ phosphorhaltiges Eisen . . . . .	—
Eisen und Bor . . . . .	128
Eisenoxydul und Borsäure . . . . .	—
Eisenoxyd und Borsäure . . . . .	129
Eisen und Kohlenstoff . . . . .	130
Arten der Vereinigung des Kohlenstoffs mit Eisen . . . . .	—
Kohlenoxyd und Eisen . . . . .	135
Fester Kohlenstoff . . . . .	136
Grösse des Kohlenstoffgehaltes im Eisen . . . . .	144
Maximalgehalt von Kohlenstoff in reinem Eisen . . . . .	146
Eisen, Mangan und Kohlenstoff . . . . .	149
Arten des Vorkommens von Kohlenstoff im Eisen . . . . .	150
Kohlenstoffhaltiges Eisen und Silicium . . . . .	169
„ „ „ Schwefel . . . . .	—
„ „ „ Phosphor . . . . .	179
Spiegeleisen und Kieselsäure . . . . .	181
Kohlenstoffhaltiges Eisen und Mangan und Kupfer . . . . .	182
Entfernung von Silicium aus Gusseisen . . . . .	183
Schmelzung von phosphorhaltigem und schwefelhaltigem Roheisen . . . . .	184
Kohlensaures Eisenoxydul . . . . .	—
„ Eisenoxyd . . . . .	186
Eisen und Wasserstoff . . . . .	187
Einwirkung verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure	
auf Roheisen . . . . .	—
Weisses Roheisen . . . . .	—
Das Oel . . . . .	188
Der unlösliche Rückstand . . . . .	189
Graues Roheisen . . . . .	—
Einwirkung von Seewasser auf Roheisen . . . . .	191
Legirungen des Eisens . . . . .	193
Eisen und Kupfer . . . . .	—
Eisen und Zink . . . . .	201
Eisen, Kupfer und Zink . . . . .	205
Eisen und Mangan . . . . .	211
Eisen und Zinn . . . . .	212
Eisen und Titan . . . . .	217
Eisen und Blei . . . . .	222
Eisen und Antimon . . . . .	224

# Inhaltsverzeichniss.

XV

	Seite
Oesterreich . . . . .	363
Vorkommen . . . . .	—
Analysen . . . . .	371
Statistik . . . . .	386
Frankreich . . . . .	389
Vorkommen . . . . .	—
Analysen . . . . .	392
Statistik . . . . .	408
Belgien . . . . .	410
Vorkommen . . . . .	—
Analysen . . . . .	413
Statistik . . . . .	416
Schweden und Norwegen . . . . .	—
Vorkommen . . . . .	—
Analysen . . . . .	419
Statistik . . . . .	422
Italien . . . . .	423
Spanien und Portugal . . . . .	425
Russland . . . . .	428
Asien . . . . .	430
Afrika . . . . .	—
Amerika . . . . .	432
Die Vereinigten Staaten . . . . .	—
Canada . . . . .	435
New-Brunswick . . . . .	—
Nova-Scotia . . . . .	436
Das übrige Amerika . . . . .	—
Analysen . . . . .	437
Australien . . . . .	446
Das Probiren der Eisenerze . . . . .	446
Der trockne Weg . . . . .	—
Probiröfen und Geräthschaften . . . . .	447
Zuschläge . . . . .	451
Das Probenehmen . . . . .	453
Beschickungsverhältnisse . . . . .	—
Praktische Regeln . . . . .	457
Probe im Gebläseofen . . . . .	460
Probe in ungefüllten Tiegeln . . . . .	—
Der nasse Weg . . . . .	461
Maassanalytische Methoden . . . . .	—
Lösung . . . . .	462
Reduction . . . . .	464
Maassanalyse . . . . .	465
Gewichtsanalytische Proben . . . . .	476
Ermittelung der wichtigsten Bestandtheile eines Erzes ausser Eisen . . . . .	477
Wasser, Kohlensäure und organische Bestandtheile . . . . .	478
Mangan, Zink, Kupfer, Blei . . . . .	479
Kieselsäure, Thonerde, Kalk, Magnesia . . . . .	481
Phosphor und Schwefel . . . . .	482

	8
<b>Dritter Abschnitt. Die Rennarbeit oder die unmittelbare Gewinnung des schmiedbaren Eisens aus dem Erze . . .</b>	4
<b>Aeltere Rennarbeiten . . . . .</b>	4
<b>Asien . . . . .</b>	4
Indien . . . . .	4
Burma . . . . .	4
Borneo . . . . .	4
<b>Afrika . . . . .</b>	4
Das Innere Afrikas . . . . .	4
Madagaskar . . . . .	4
<b>Europa . . . . .</b>	4
Die Luppenfrischarbeit . . . . .	4
Die catalonische Luppenfrischarbeit . . . . .	4
Zusammensetzung des Erzes . . . . .	4
Der Heerd . . . . .	4
Das Wassertrommelgebläse . . . . .	4
Hammer und Ambos . . . . .	4
Arbeiter . . . . .	4
Ausführung des Processes . . . . .	4
Theorie des Processes . . . . .	4
Bedingungen der Eisen- oder Stahldarstellung . . . . .	4
Eigenthümlichkeiten des durch den catalonischen Process erzeugten Eisens . . . . .	4
Kosten . . . . .	4
Verbesserungen im catalonischen Process . . . . .	4
Die corsicanische oder italienische Luppenfrischarbeit . . . . .	4
Die deutsche Luppenfrischarbeit . . . . .	4
Die Stückofenwirthschaft . . . . .	4
Der Osmund-Ofen . . . . .	4
Der Stückofen . . . . .	4
<b>Schlussfolgerung . . . . .</b>	4
<b>Neuere Rennarbeiten . . . . .</b>	5
Clay's Methode . . . . .	5
Ausbringen und Productionskosten . . . . .	5
Reuton's Methode . . . . .	5
Chenot's Methode . . . . .	5
Yates' Methode . . . . .	5
Gurlt's Methode . . . . .	5
Roger's Methode . . . . .	5
Andere Methoden . . . . .	5
<b>Schlussfolgerungen . . . . .</b>	6

# E i s e n.

## Physikalische Eigenschaften.

Reines Eisen in zusammenhängenden Massen ist bisher nur sehr vollkommen untersucht worden. Manche Arten Schmiedeeisen nähern sich zwar sehr dem reinen Metall; aber alle sind verunreinigt durch leicht nachweisbare Mengen fremder Stoffe. So oft der Ausdruck „Eisen“ ohne Beiwort im Folgenden gebraucht wird, soll darunter stets nur reines Eisen oder Stabeisen verstanden werden, während man im gewöhnlichen Leben von eisernen Säulen, Töpfen u. s. w. spricht, deren Material weit von der Beschaffenheit des reinen Eisens entfernt ist. — Eisen im pulverförmigen Zustande, wie es durch Erhitzen von Eisenoxyd in Wasserstoff bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur erhalten wird, ist matt grau, erlangt aber unter dem Polirstahl sofort metallischen Glanz. Nach Péligot lässt sich Eisenchlorür leicht reduciren, wenn man es in Wasserstoff erhitzt, und das erhaltene Metall ist fasrig, derb, schmiedbar und beinahe so weiss wie Silber<sup>1)</sup>. Berzelius empfiehlt folgenden Process für die Darstellung des vollständig reinen Eisens aus dem Schmiedeeisen des Handels: Eisenfeilspähne, mit  $\frac{1}{6}$  ihres Gewichts Eisenoxyd gemengt, werden unter einer Decke von metallfreiem, gepulvertem Glas, in einem bedeckten und verkitteten hessischen Tiegel, eine Stunde lang in einem Schmiedefeuer mit Koks erhitzt. Das erhaltene Eisen soll eine fast silberweisse Farbe besitzen, ausserordentlich dehnbar und weicher als gewöhnliches Stabeisen sein, einen schuppigen, muschligen, zuweilen krystallinischen Bruch zeigen<sup>2)</sup>.

Der Verfasser versuchte diesen Process und erhielt etwas abweichende Resultate: Er behandelte feinen, in kurze Stücke zerschnittenen Eisendraht unter einer Fensterglasdecke in der soeben beschriebenen Weise.

<sup>1)</sup> Rapp. Ann. Par Berzelius. Trad. par Plantamour. 5ième année, 1845. p. 76. — <sup>2)</sup> Berzelius. Tr. 2, p. 655.

Das Resultat war ein wohlgeschmolzener König auf dem Boden des Tiegels. Derselbe wurde quer über die Mitte angehauen und dann zerbrochen. Der Bruch war grob-krystallinisch, die Farbe graulich-weiss; das Metall war verhältnissmässig weich und schmiedbar; ein Theil desselben wurde zuerst gehämmert, dann kalt zu dünnen Streifen ausgewalzt; nur die Ränder waren rissig. Sein specifisches Gewicht vor dem Walzen war 7,8707, nachher 7,865. Dies Eisen war sicherlich nicht rein, denn es löste sich leicht in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, unter Entwicklung von stinkendem Wasserstoffgas<sup>1)</sup>. Hinsichtlich des specifischen Gewichts hat Broling schon früher ähnliche Resultate erlangt: er fand das specifische Gewicht von geschmolzenem Stabeisen = 7,8439, während dasjenige desselben Eisens, nachdem es zu sehr dünnen Blechen ausgereckt war, auf 7,6 und nachdem es zu 2<sup>mm</sup> starkem Draht gezogen war, auf 7,5 sank<sup>2)</sup>. Berzelius bemerkt, dass es scheinen könnte, als wenn diese Anomalien von einer Repulsion zwischen der Oberfläche des Eisens und dem umgebenden Wasser herrührten, da das specifische Gewicht des Eisens abnähme im Verhältniss zur Vergrösserung seiner Oberfläche. Freilich sei aber die Oberfläche durch kaustisches Kali von allen fremden Stoffen befreit worden, von denen hätte vorausgesetzt werden können, dass sie die Adhäsion zwischen Metall und Wasser beeinträchtigten. Deshalb schiebt er die Erscheinung auf die mechanische Behandlung des Metalls nach dem Schmelzen, d. h. auf eine Veränderung seiner Molekular-Struktur. Aehnlich verändert sich ja auch durch mechanische Bearbeitung das specifische Gewicht des Kupfers.

Das einzige reine Eisen in zusammenhängender Masse, welches dem Verfasser vorgekommen ist, rührt von galvanischen Niederschlägen her und wurde in dünnen Lamellen bei dem unter dem Namen der Verstählung bekannten Prozesse erhalten, durch welchen kupferne Druckplatten mit Eisen überzogen werden, um der Abnutzung besser zu widerstehen. Es wurden zahlreiche Versuche mit diesem Eisen angestellt, welche folgende Resultate ergaben:

Bei gewöhnlicher Temperatur wird es von Salzsäure oder Schwefelsäure kaum angegriffen, löst sich aber bei mässiger Erwärmung unter Entwicklung von Wasserstoffgas, welches frei ist von jeder Spur des eigenthümlichen stinkenden Geruches, der bei der Lösung jeder Art Schmiedeeisen stets erzeugt wird. Baruel giebt an, dass er auf galvanischem Wege niedergeschlagenes Eisen Jahre lang in einer Schale der Einwirkung saurer Dämpfe ausgesetzt habe, ohne dass sich die geringste Spur von Rost zeigte<sup>3)</sup>.

Nach des Verfassers Erfahrungen rostet solches Eisen sehr schnell,

---

<sup>1)</sup> Dasselbe fand auch Schafhäutl. Graham-Otto Lehrb. d. Chemie. Bd. II, 2, S. 719 (3. Aufl.) Anm. d. Bearb. — <sup>2)</sup> Berzelius; Tr. 2, p. 656. — <sup>3)</sup> Traité de Chemie technique etc. Paris. 1857. 3, p. 21.

wenn es der vereinigten Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt wird. Nach Matthiessen soll es eine weit höhere Leitungsfähigkeit für Elektricität besitzen, als irgend eine Art des im Handel vorkommenden Schmiedeeisens. Es nimmt eine hohe Politur an und die Farbe der glänzenden Oberfläche ist grau-weiss. Sein specifisches Gewicht ist 8,1393. Die Proben, von welchen letzteres ermittelt wurde, waren sehr klein und ausserordentlich dünn, weshalb die grösste Sorgfalt bei der Ermittlung angewendet werden musste. Sechs Bestimmungen wurden mit verschiedenen Stücken von Smith vorgenommen und ergaben als das zuverlässigste Resultat obige Zahl, während die anderen fünf zwischen den Grenzen 7,9405 und 8,107 schwankten. Dasjenige Stück, welches die Zahl 8,1393 gab, hatte eine Länge von  $1\frac{1}{2}$  Zoll, eine Breite von  $\frac{3}{4}$  Zoll. In der atmosphärischen Luft wog es 6,772 und im Wasser 5,940 Grains<sup>1)</sup>. Es wurde  $1\frac{1}{2}$  Stunde lang in Wasser gekocht, darin erkalten gelassen und bei genau  $15,5^{\circ}$  C. gewogen. Seine Schmiedbarkeit wird durch schnelles Abkühlen nach einer starken Erhitzung nicht beeinflusst. Streifen dieses Eisens wurden rothglühend in Quecksilber getaucht, ohne im geringsten Grade Härtung zu zeigen oder an Biegsamkeit zu verlieren; während es wohl kaum ein Stück von dem in der Technik angewendeten Eisen giebt, welches, sei es auch zum dünnsten Bleche ausgereckt, auf die angegebene Weise behandelt nicht merklich härter und steifer würde.

Das Eisen wird aus der Lösung eines Eisenoxydul-Salzes, z. B. des Eisenchlorürs, oder schwefelsauren Eisenoxyduls galvanisch niedergeschlagen bei Gegenwart von Salmiak, welcher wesentlich für die Herstellung einer glatten, blanken, stahlartigen Oberfläche sein soll. Wendet man einen sehr starken Strom oder eine sehr kleine Polplatte an, so entweicht Wasserstoffgas in bedeutender Quantität, und das niedergeschlagene Metall wird, sobald es eine gewisse Stärke erreicht, porös und schwammig. Wenn ein solcher Niederschlag gewaschen und über kaustischem Kali getrocknet wird, so riecht er stark nach Ammoniak und zwar noch nach langer Zeit; wird er zur Rothgluth erhitzt, so wird der Geruch nach Ammoniak stärker und hört dann ganz auf; kocht man den Niederschlag, nachdem er gepulvert ist, in Wasser, so wird Wasserstoffgas in reichlichem Maasse entwickelt. Nach Meidinger soll ein solches Eisen mit einer geringen Menge Stickstoff verbunden sein, welcher eine stahlartige Beschaffenheit erzeugt; derselbe fand bei der Analyse einer stark nach Ammoniak riechenden Probe 1.5% Ammonium. Krämer will in einem ähnlichen Niederschlag 1.49% Stickstoff gefunden haben und behauptet, dass das galvanisch niedergeschlagene Eisen in seinen physikalischen Eigenschaften

<sup>1)</sup> 1 Grain ist der 5760ste Theil eines Troypfundes, d. h.  $\frac{373,246}{5760} = 0.0648$  Gramm oder rund 1 Gramm = 15 Grains. Im Folgenden wird Gr. oder Grm. stets Gramm bedeuten.



## Physikalische Eigenschaften.

... weichen nicht gleiche, welcher in der Rothglühhitze einem St...

... ausgesetzt gewesen ist <sup>1)</sup>.  
 ... Bearb. Diese Angaben bedürfen erst fernerer Best...  
 ... mehr, als ein Stickstoffgehalt, welcher in verschiedenen...  
 ... abgewiesen worden ist, häufig erst durch die Analyse se...  
 ... zu sein scheint, worüber weiter unten bei Erörter...  
 ... von Eisen gegen Stickstoff Näheres angeführt werden w...  
 ... welche solchen galvanischen Eisenüberzügen auf Kupferpla...  
 ... ist und ihnen einen stahlartigen Charakter verleiht, sch...  
 ... durch physikalische Einflüsse, namentlich die krystallini...  
 ... der kleinsten Theilchen bedingt zu sein. Dies wird du...  
 ... (Polyt. Centralbl. 1864. S. 700) bestätigt, nach weld...  
 ... Lösung von Eisenvitriol, mit mindestens dem vierfachen Gew...  
 ... weinsaurem Natron-Kali und überschüssiger Kalilauge vers...  
 ... aus einer Flüssigkeit, in welcher sich kein stickstoffhaltiger Kö...  
 ... ebenfalls spröde spiegelblanke Eisenüberzüge erhalten wer...  
 ... praktischen Galvanoplastiker sprechen allerdings da...  
 ... aus einer Ammoniaksalze enthaltenden Lösung niedergeschlag...  
 ... mit besser der Abnutzung widerstehe, als das z. B. aus Ei...  
 ... erhalten. In der Königl. Staatsdruckerei zu Berlin wird die...  
 ... angewendete salmiakhaltige Eisenlösung durch Aussc...  
 ... auf ihrer Oberfläche nach und nach schwächer. Um sie wie...  
 ... Concentration zu bringen, d. h. die Ausscheidungen...  
 ... lässt man, ohne Kupferplatten einzuhängen, den galvanisc...  
 ... wirken, und es scheiden sich nun an der positiven Eisen-Polpl...  
 ... bis zu  $\frac{1}{8}$  Zoll und mehr Stärke ab, welche sehr kryst...  
 ... spröde, an der Aussenfläche sehr porös sind und schnell ros...  
 ... Nach zwei bis drei Tagen ist die Lösung wieder auf ihrem richtigen...  
 ... grade. Man hat hier die Erfahrung gemacht, dass das Eisen...  
 ... ist, je stärker der Strom, aber bei einem zu starken St...  
 ... es sich nur pulverförmig ab. Das scheint sehr für Varr...  
 ...'s Ansicht zu sprechen.

**Krystall-System.** Eisen krystallisirt im regulären Sys...  
 Wohler hat künstlich dargestellte Würfel und Oktaëder von Eisen...  
 beschrieben. Die ersteren wurden erhalten beim Zerbrechen von g...  
 eisernen Platten, welche lange einer Weissgluth in dem Mauerwerk e...  
 Kienrauchmelzofens ausgesetzt waren; und die letzteren wurden in Höh...  
 gefunden, welche eine grosse unganze gusseiserne Walze enthiel...  
 Augustin beobachtete deutliche Würfel auf der Bruchfläche von...  
 höhltenläufen, welche lange in Gebrauch gewesen waren <sup>2)</sup>. In der Sar...

<sup>1)</sup> L. und K. Jahresb. 1861. p. 304 u. f. — <sup>2)</sup> Berzelius, Jahresber.  
 — <sup>3)</sup> L. und K. Jahresber. 1847. p. 281.

lung des Verfassers befinden sich grosse und ziemlich scharf ausgebildete Oktaëder an Gusseisenstücken, sowohl geschlossene als skelettartige. Faraday hat demselben ein kleines Stück Rundeisen gegeben, welches, nachdem es beträchtliche Zeit in einem Topf mit geschmolzenem Glase erhitzt worden war, deutlich krystallinisch geworden ist und sogar an seiner Oberfläche grosse, hervorstehende und klare Linien, offenbar von Oktaëder-Skeletten, zeigt. Sopwith lieferte ein Stück Flacheisen, welches auf dieselbe Weise behandelt, im Bruche deutlich krystallinisch und glänzend geworden war und eine eigenthümliche deutliche Linie oder Spalte aufwies, welche in der Längensaxe, den Bruch kreuzend, nicht ganz in der Mitte lief; die Spaltungsflächen waren rechtwinklig zur Oberfläche angeordnet. Aussen war das Stück grösstentheils mit einer schwarzen Haut bedeckt und an den Stellen, wo dieser Ueberzug fehlte, zeigte sich das Metall glänzend und fast silberweiss; übrigens liess sich, abweichend von dem vorher beschriebenen Stücke, auf diesem oberflächlich durchaus keine Andeutung von Krystallisation wahrnehmen, sondern nur feine auf hexagonale Gestalten deutende Striche, aus welchen man auf eine säulenförmige Struktur schliessen mögte. Auch einzelne Eisenstücke, welche durch den Bessemer'schen Process erzeugt worden sind, zeigten krystallinischen Bruch. Professor Miller in Cambridge glaubt gefunden zu haben, dass Bessemer-Eisen aus einer Anhäufung von kleinen Würfeln bestehe. Er sagt: die Krystalle seien sehr unvollständig in Folge davon, dass ihnen Raum zu freier Entwicklung fehle; aber es könne wohl kein Zweifel über ihre Form herrschen, zumal manche messbar seien und Winkel von annähernd  $90^\circ$  ergeben. Das System, zu dem sie gehören, sei daher natürlich das reguläre.

Obgleich es wahrscheinlich ist, dass die von Miller untersuchten Krystalle vollständig kohlenstofffrei waren, so mag man dennoch einwenden, dass die übrigen Beobachtungen sich auf unreines Eisen beziehen; doch hiergegen lässt sich anführen, dass die Menge fremder Stoffe sehr gering gewesen ist im Verhältniss zur ganzen Eisenmasse, und dass wohl kaum ein Beispiel bekannt sein dürfte, wo sich das Krystallsystem eines Metalls ändert in Folge der Gegenwart verhältnissmässig geringer Mengen fremder Stoffe.

Poumarède giebt an, dass Eisenchlorür bei Gegenwart von Kohlenstoff von Zinkdämpfen reducirt wird, und dass das freie Eisen sich in dendritischer Form ansetzt, häufig in hohlen Tetraëdern, welche ein specifisches Gewicht von 7,84 haben<sup>1)</sup>.

Fuchs hat die Ansicht ausgesprochen, dass Eisen dimorph ist und im regulären und rhomboëdrischen System krystallisirt; aber seine Beweisgründe sind ganz unzulänglich. Er nimmt es als bewiesen an, dass Schmiedeeisen zum regulären System gehört. Dies ist zwar richtig und kann kaum bezweifelt werden, aber falsch ist es, wenn Fuchs den Schluss

<sup>1)</sup> L. und K. Jahresber. 1847. p. 281.

darauf gründet, „dass die anderen schmiedbaren Metalle bezüglich der Krystallform jenem System zufallen“. Denn Zink muss sicherlich schmiedbares Metall angesehen werden und ist doch rhomboëdrisch. Andererseits ist die metallische Titanverbindung, welche sich im Heerd-Höfen bildet, spröde und doch regulär<sup>1)</sup>. Gusseisen soll nun Fuchs zum rhomboëdrischen System gehören, Stahl dagegen aus Verbindung von regulären und rhomboëdrischen Krystallen bestehenden gegenseitiges Quantitätsverhältniss nach dem Härtegrade des Stahls wechselt, so dass die rhomboëdrischen Krystalle in gehärtetem, die regulären in weichem Stahle vorherrschen. „Diese beiden Arten von Eisen kommen im Stahl als in einem beständigen Zustande wechselseitiger Mischung befindlich angesehen werden, und letztere dürfte vielleicht der Grund sein, aus welchem Stahl den ihm mitgetheilten Magnetismus dauernd behält, während Schmiedeeisen dies nicht thut“<sup>2)</sup>.

Anmerk. d. Bearb.: In neuerer Zeit hat sich besonders Schott-Ilsenburg viel mit der Krystallisation des Eisens beschäftigt und hat durch die Anordnung der Krystalle (vorzüglich auf der Oberfläche des Eisens) Schlüsse auf die übrigen physikalischen Eigenschaften zu ziehen gesucht. Diese Versuche und Forschungen bieten grosses Interesse dar, obgleich sie noch bei Weitem nicht als abgeschlossen anzusehen scheinen, sie doch schon jetzt von Wichtigkeit für die Technik<sup>3)</sup>.

**Magnetismus.** Eisen wird vom Magneten stark angezogen; falls es rein ist, verliert es schnell jede magnetische Anziehungskraft, welche es durch Induktion erlangt hatte. Matteucci fand, dass ein dem Knallgasgebläse niedergeschmolzener Tropfen Eisen noch vom Induktions-Magneten angezogen wurde<sup>4)</sup>.

**Festigkeit.** Es scheint nicht, dass die absolute Festigkeit des Eisens bestimmt worden ist. Das im Handel vorkommende Eisen variiert beträchtlich in dieser Beziehung nach Art und Menge der enthaltenen fremden Stoffe, nach innerer Struktur, nach dem Durchmesser der Stücke, welche untersucht werden, nach der Temperatur u. s. w. Techniker bezeichnen die Festigkeit gegen das Zerreißen gewöhnlich durch „absolute Festigkeit (Tensile strength)“ und vergleichen die Festigkeit stets bezüglich eines Querschnittes von einem Quadratzoll.

Dieser Gegenstand ist von höchster Wichtigkeit für die Baukunst, aber er wird am Ende unseres Werkes besser als hier besprochen werden.

<sup>1)</sup> Es ist hierbei wohl zu bemerken, dass diese krystallisirte Ausscheidung von Cyanstickstoff-titan nicht mehr als verunreinigtes Titan-Metall, sondern als eine andere chemische Verbindung angesehen werden muss, und dass Fuchs auf diese Schlüsse nicht ausdehnen wollte und konnte. So krystallisirt zwar rhomboëdrisch, Schwefelzink oder Zinkblende aber regulär. Anm. d. Bearb.

<sup>2)</sup> Chemical Gazette. 1853. p. 94. — <sup>3)</sup> Berg- u. Hütten-Ztg. 1863. S. 3.  
<sup>4)</sup> L. u. K. Jahresber. 1853. p. 255.

nämlich erst dann, wenn die verschiedenen Darstellungsmethoden des Metalls und die das gewöhnliche Eisen verunreinigenden Stoffe näher betrachtet worden sind. Hier sei nur bemerkt, dass nach Dufour die Festigkeit des Eisens wächst, wenn ein elektrischer Strom hindurch geleitet wird. So trug ein Eisendraht von 0<sup>m</sup>,009248 Durchmesser anfänglich nur 2545 Kilogramm, dagegen nach der Einwirkung eines Bunsen'schen Elementes während 463 Stunden 2898 Kilogramm <sup>1)</sup>).

**Specifische Wärme.** Regnault fand bei Versuchen mit einem Eisendraht von 0<sup>m</sup>,003 Durchmesser, welcher ausserordentlich weich war und bei der Lösung in Salzsäure keinen wesentlichen Rückstand liess, die specifische Wärme zu 0,113795, und erhielt dasselbe Resultat, nachdem der Draht weissglühend, in Wasser abgeschreckt und mit Salzsäure gescheuert worden war. Bei fünf Bestimmungen ergaben sich die Grenzen zu 0,11284 und 0,11398 <sup>2)</sup>).

### Ausdehnung durch die Hitze.<sup>3)</sup>

	Art des Eisens.	Beobachter.	Coëfficient.
Lineare Ausdehnung	Weiches geschmied. Eisen .	Lavoisier u. Laplace . .	0,000012204
	Gezogenes Rundeseisen . . .	" " " . . .	0,000012350
	Eisen . . . . .	Smeaton . . . . .	0,000012583
	Geschmolz. Schmiedeeisen .	Roy . . . . .	0,000011100
	Gezogener Eisendraht . . .	Troughton . . . . .	0,000014401
Cubische Ausdehnung . . . . .		Kopp . . . . .	0,0000374) u. v.

**Einwirkung der Hitze. Schweissen.** Eisen erfordert eine sehr hohe Temperatur zum Schmelzen. Sicher ist der Schmelzpunkt noch nicht festgestellt; denn die Richtigkeit von Pouillet's Schätzung desselben auf 1550°C. ist sehr fraglich. Uebrigens ist es nicht schwierig, Eisen in Probiröfen zu schmelzen, in welchen Platin bekanntlich nicht zum Flusse zu bringen ist. Eine sehr merkwürdige und äusserst wichtige Eigenschaft des Eisens besteht darin, dass es weich und mehr oder weniger teigig bleibt innerhalb einer ganzen Reihe von Temperaturgraden, welche unter dem Schmelzpunkte liegen. So ist es hinlänglich weich bei heller Rothgluth, um mit Leichtigkeit geschmiedet werden zu können, und was das Wichtigste ist, bei Weissgluth ist es so teigig, dass wenn zwei Stücke von dieser Temperatur zusammengepresst werden, sie sich innig und fest zu einem Stücke vereinigen. Diese Eigenschaft nennt man Schweissbarkeit. Im Allgemeinen scheint es, dass die Metalle schnell vom festen in den flüssigen Aggregatzustand übergehen; ja sie sind so fern von einem teigigen Uebergangszustande, dass sie im Gegentheil bei einer dem Schmelzpunkt sich annähernden Temperatur ausserordentlich spröde werden, sich zuweilen sogar leicht pulvern lassen. Wenn man indessen selbst

<sup>1)</sup> L. u. K. Jahresber. 1855. p. 65. — <sup>2)</sup> Annal. de Chim. et de Phys. 1840. 73. p. 37. — <sup>3)</sup> Jamin, Cours de Physique 1859. 2, p. 374—382. — <sup>4)</sup> L. u. K. Jahresber. 1851. p. 55.

20622017  
1894006

zugiebt, dass für jedes Metall ein Temperaturgrad existirt, bei welchem es teigig wird, so sind doch die Gränzen desselben für gewöhnlich so beschränkt, dass für die Praxis gar kein Nutzen daraus erwächst, da die Dauer dieses Zustandes viel zu kurz sein würde, um die zum Schweissen nöthigen Arbeiten vorzunehmen, selbst wenn man die Gränzen genau bestimmen könnte. Ausserdem tritt aber für die meisten Metalle noch ein anderes Hinderniss der Schweissbarkeit entgegen. Um nämlich eine innige Vereinigung zweier sich berührender Oberflächen eines Metalls zu erzielen, ist erste Bedingung, dass dieselben frei sind von jeder unschmelzbaren Substanz, wohin also auch die durch Oxydation gebildete Haut oder der Glühspan gehört. Wenn man nun Eisen in Schweisshitze bringt, so bildet sich ein Glühspan, welcher auf die einfachste Weise sofort in ein sehr leicht schmelzbares und flüssiges Oxydul-Silikat übergeführt werden kann, indem man nämlich etwas Sand darüber streut. Bei der eigentlichen Schweissarbeit nun wird dies Silikat herausgequetscht und es berühren sich die zwei blanken Metallflächen. Jeder Hammerschmied kennt den Nutzen des Sandes als Flussmittel. Anders ist es bei den meisten anderen Metallen; es würde in der That schwierig sein, praktisch leicht anwendbare Flüsse zu finden, um die Bedingungen der Schweissbarkeit herbeizuführen.

Man hat behauptet, dass vollständig oder fast kohlenstoff-freies Eisen kaum oder mit grösster Schwierigkeit und auch nur unvollkommen geschweisst werden könne, und hat als Beweis hierfür das jedem Techniker wohlbekannte „verbraunte Eisen“ angeführt<sup>1)</sup>. Ohne uns jetzt auf die innere Beschaffenheit dieser Eisenart einzulassen, wollen wir einmal zugeben, dass die ihr zugeschriebene Eigenschaft ihren Grund in dem Mangel an Kohlenstoff habe, und zu ergründen suchen, ob und wie weit sich dies mit der hierfür aufgestellten Theorie verträgt. Scheerer behauptet, dass, wenn eine dünne Oxyd-Oxydul-Schicht zwischen zwei weissglühenden Eisenstücken liegt, dieselbe leicht und schnell reducirt werde, weil der Kohlenstoffgehalt des Stabeisens bei dieser Temperatur augenblicklich reducirend auf die oxydirte Haut einwirke. An solchen Stellen, wo die Schweissstücke mit einer dünnen oxydischen Haut bedeckt gewesen seien, werde also gewissermaassen Stabeisen an Stabeisen durch kohlenstofffreies Eisen festgelöthet. — Aber Jeder, der die Schweissarbeit aufmerksam beobachtet hat, wird es wohl schwierig finden, sich mit solcher Erklärung zufrieden zu geben. Die beiden Eisenstücke sind im Augenblicke, wenn sie aufeinander gelegt werden, stets mit einem verhältnissmässig dicken Ueberzug von Glühspan bedeckt, gleichgültig ob sie mitten in glühenden kohlenstoffreichen Materialien erhitzt sind oder nicht; denn ein Stück Eisen in Schweisshitze kann nicht einen Augenblick der atmosphärischen Luft ausgesetzt werden, ohne sich mit einer solchen Haut zu überdecken, und es genügt zu deren Bildung hinlänglich die Zeit, welche vergeht, bevor das Eisen aus dem Feuer zum Ambos geschafft wird. Der durch Oxydation

<sup>1)</sup> Scheerer, Lehrb. der Metall. I, p. 553.

auf dem Eisen bei Schweisshitze gebildete Ueberzug ist nun entweder flüssig oder fest. Im ersteren Falle lässt sich das Schweissen leicht durch das Auspressen oder Auskneten der geschmolzenen Schlacke erklären, im letzteren Falle aber ist Schweissung überhaupt nicht möglich, mag Kohlenstoff im Eisen vorhanden sein oder nicht.

Das sogenannte „verbrannte Eisen“ ist grobkristallinisch aus Gründen, welche weiter unten auseinandergesetzt werden sollen, und lässt sich ohne besondere Vorsicht nicht schmieden. Man hat keinen Beweis dafür, dass dies von der Abwesenheit des Kohlenstoffs herrührt, und es mag daher wohl nur die Folge der Eigenthümlichkeit der inneren Struktur sein.

In der That lässt sich „verbranntes Eisen“, welches im Bruche ein blättrig kristallinisches Ansehen zeigt, etwa wie manche Arten Bleiglanz, bei besonderer Sorgfalt zu einem Stabe von durchaus sehniger Textur ausschmieden, nicht aber unter gewöhnlichen Umständen, und unter solchen ist es daher auch unschweisbar zu nennen, denn ohne Schmiedbarkeit ist kein gesundes Schweissen zu denken.

Die folgenden Experimente von Riley, auf den Dowlais-Eisenwerken angestellt, werden darthun, dass grobkristallinisches Eisen immerhin geschweisst werden kann. Man schmolz Schwarzblech von der Sorte, welche zur Weissblechfabrikation angewendet wird, nachdem man es in Stücke von  $\frac{1}{8}$  Zoll im Quadrat zerschnitten hatte, in Tiegeln unter Schlacke, welche beim Eisenerz-Probiren gefallen war. Das Resultat war ein gut geschmolzener, glatter und ebener Eisenkönig, 1638 Grains im Gewicht (vergl. S. 3, Anmerk.), unter einer Decke dunkelgrüner Schlacke. Bei dem Versuch den König mit einem Hartmeissel zu zertheilen, zersprang der erstere in der Richtung der Spaltungsflächen der Krystalle, welche deutlich auf dem Bruche erschienen. Die eine Hälfte des Königs wurde zu einem  $\frac{1}{4}$ zölligen Quadratstabe ausgereckt. Das Eisen bewies sich als sehr weich, zeigte eine schöne Oberfläche und scharfe Kanten wie Stahl; man schweisste zwei Stücke zusammen und fand, dass das Metall sich in der Schweisshitze sehr gut bearbeiten liess, während es beim Abkühlen bis zur Rothgluth rissig und brüchig wurde; setzte man das Eisen nicht der Schweisshitze aus, so zeigte es einen seidenartigen Bruch, liess sich leicht doppelt zusammenbiegen ohne zu brechen, kurz der Schmied, welcher es bearbeitete, versicherte, dass ihm noch niemals ein so zähes Eisen vorgekommen sei. Durch dies und ähnliche Experimente kam Riley zu dem Schluss, „dass die Eigenschaft, in Folge des Einflusses von Schweisshitze unbrauchbar zu werden, offenbar ein besonderer Charakter geschmolzenen Schmiedeeisens sei, und dass, obwohl die Versuche zur hinlänglichen Erklärung nicht weit genug fortgeführt worden seien, man doch schliessen könne, es sei die Ursache davon die Abwesenheit des kleinen Kohlenstoffgehalts, welchen jedes gewöhnliche Stabeisen besitze. — Freilich lasse sich auch kohlenstoffreies Bessemer-Eisen schweissen, wenn auch nicht besonders gut.“

Bis jetzt wissen wir noch gar Nichts über die Eigenschaften des absolut reinen Eisens hinsichtlich mechanischer Bearbeitung, und wir haben

daher durchaus keinen Grund, an seiner Schweissbarkeit zu zweifeln. Im Gegentheil sprechen die Analogie und die angeführten Thatsachen für diese Eigenschaft. Immerhin mag die Gegenwart eines sehr kleinen Theils Kohlenstoff sehr die Brauchbarkeit des Eisens bezüglich der Verarbeitung desselben vermehren — und wir haben dafür ja auffallende Analogien beim Kupfer, dessen Schmiedbarkeit durch die Gegenwart ungewein kleiner Mengen gewisser fremder Stoffe modificirt wird —, aber selbst, wenn später bestimmt nachgewiesen werden sollte, dass von der Gegenwart des Kohlenstoffs die Schweissbarkeit abhängig ist, so kann doch die Wirkungsart, welche Scheerer diesem Element zuschreibt, nicht ohne vollständigen Beweis anerkannt werden.

Es kann hier nicht übergangen werden, dass Platin, welches allgemein als ein schweisbares Metall angesehen und gewöhnlich in dieser Beziehung mit Eisen in eine Kategorie geworfen wird, sehr schnell vom festen in den flüssigen Zustand überzugehen scheint; der Verfasser hatte Gelegenheit, die grosse Flüssigkeit des Metalls sogleich nach der Schmelzung zu beobachten bei der Darstellung mehrerer hundert Unzen geschmolzenen Platins vor dem Leuchtznallgasgebläse durch die wohlbekannten Fabrikanten Johnson und Matthey zu London<sup>1)</sup>. Kupfer im Zustande feiner Zertheilung, z. B. als Niederschlag, giebt unter grossem Drucke zusammenhängende feste Massen; so dass auf diese Eigenschaft Ozann die Prägung kupferner Medaillen gründen konnte. Auf dieselbe Weise kann man Gold und Silber im Zustande feinen Pulvers in eine zusammenhängende metallische Masse umwandeln. Zu diesem Zwecke stellt man Silberpulver durch Zersetzung von Silberchlorid mittelst Zinks oder auf ähnliche Weise her, erhitzt es allmählig, presst es zusammen, hämmert und erhitzt es abwechselnd, während die Temperatur stets merklich unter dem Schmelzpunkt des Metalls bleibt. Fournet stellte auf solchem Wege Barren dar, die wie gewöhnliche durch Schmelzung erhaltene ausgewalzt werden konnten, und auch damascirte Stücke, indem er abwechselnde Lagen von Gold- und Silberstaub anwendete. Er betrachtet dies als wahres Schweissen, d. h. eine Vereinigung bei einer Temperatur unter dem Schmelzgrade, und nimmt ebenso an, dass die feste Verbindung zweier mit frisch geschnittenen Oberflächen versehener Bleistücke durch einfaches Pressen gleichfalls Schweissen genannt werden müsse<sup>2)</sup>. In der That liegt der Unterschied nur in der Verschiedenheit des Hitzegrades, und die Umwandlung eines metallischen Pulvers, wie Platinschwamm, in eine feste Masse auf dem gewöhnlichen Wege, d. h. durch wiederholte Pressung und Erhitzung unterhalb des Schmelzpunktes sollte als analog dem Schweissen des Eisens betrachtet werden.

<sup>1)</sup> Vergl. Amtl. Bericht über die Industrie-Ausstellung zu London 1862. 1. Hef., S. 44 und Nachtr.

<sup>2)</sup> Sur la soudabilité des métaux et sur le damassé d'or et d'argent. Par M. Fournet. Annal. de Chim. et de Phys. 1840, 74, p. 435.

Eisen lässt sich bei ausserordentlich hoher Temperatur verflüchtigen, z. B. durch Anwendung der Volta'schen Säule oder Verbrennung des Metalls in Sauerstoff.

### Krystallinisches (körniges) und sehniges Eisen.

Geschmolzenes Eisen ist stets sehr krystallinisch; selbst ein kleiner König von ein oder zwei Unzen <sup>1)</sup> zeigt auf dem Bruche grosse glänzende Krystallflächen und auf der Oberfläche stets bestimmte Andeutungen der Krystallisation, sobald verdünnte Salz- oder Schwefelsäure darauf eingewirkt haben. Die durch solche Aetzung hervortretenden Figuren sind nicht, wie man wohl vermuthen könnte, Folgen der Einlagerung fremder, symmetrisch durch die Masse vertheilter Stoffe; denn viele Beispiele des unzweifelhaften Hervortretens jener Struktur unter Einwirkung von Lösungsmitteln könnten angeführt werden. In allen solchen Fällen ist die Krystallisation bereits in der Masse vorhanden, sie wird nur durch die Manipulation des Aetzens sichtbar. Verschiedene Flächen desselben Krystalls werden in verschiedenem Grade durch dasselbe Lösungsmittel angegriffen; wie dies z. B. längst bezüglich des Quarzes unter Einfluss von Fluorwasserstoffsäure bekannt ist. Freilich braucht das, was für den Quarz gilt, welcher rhombisch krystallisirt, nicht für das Eisen wahr zu sein, welches kubisch krystallisirt, es sei denn, man nähme Combinationen etwa des Octaëders und Würfels an. Man hat der Krystallisation des Eisens viel Aufmerksamkeit geschenkt, besonders ist dies von Seiten der Bau- und Maschinentechniker geschehen, man hat viel gesprochen und noch mehr geschrieben, und doch herrscht noch arge Verwirrung in dieser Beziehung. Vielleicht dient eine sorgfältige Prüfung des Gegenstandes zur Aufklärung. Stab Eisen nimmt eine grob-krystallinische Struktur an unter Einfluss einer sehr hohen, aber weit unterhalb des Schmelzpunktes liegenden Temperatur. Bei der Einwirkung einer bestimmten Wärmemenge haben die Moleküle genügende Freiheit der Bewegung, um sich in Krystalle anzuordnen. Schon früher <sup>2)</sup> wurde ein deutliches Beispiel für diese Thatsache gegeben

<sup>1)</sup> 1 Unze (ounce) ist der zwölfte Theil eines Troypfundes, d. h.  $\frac{373,246}{12}$

= 31,104 Grm.

<sup>2)</sup> Vergl. Bd. I. Ein grob-krystallinischer Zinkbarren, unter bestimmten Temperaturverhältnissen zu dünnem Blech ausgereckt, ist in diesem Zustande bis zu einem beträchtlichen Grade ohne Risse biegsam und lässt beim Hin- und Zurücklegen keinen knisternden Ton (wie Zinn) vernehmen. Dasselbe Blech, nachdem es einer Temperatur, die merklich unter dem Schmelzpunkt bleibt, ausgesetzt worden ist, wird sehr spröde, giebt beim Biegen einen knisternden Ton und bricht in verhältnissmässig grob-krystallinischer Textur. Die Moleküle müssen daher hinlängliche Freiheit der Bewegung gehabt haben, um der Krystallisation eine solche Wirksamkeit zu gestatten, obwohl das Metall nicht aus dem festen Aggregatzustande herausgegangen war.



vermindert. Je grösser die Krystalle, um so leichter bricht das Eisen; denn da der Bruch in der Richtung des geringsten Widerstandes eintreten wird, diese aber mit den Spaltungsflächen und den sich berührenden Flächen benachbarter Krystalle zusammenfällt, so wird der erstere um so leichter eintreten, je grösser diese Flächen sind. Der Verfasser besitzt Könige geschmolzenen Eisens, bei welchen die Spaltungsflächen einzelner Krystalle vollständig von einer Seite bis zur anderen gehen. Im Gegensatz sind die Krystalle, wenn sie verhältnissmässig klein auftreten, so zu sagen, mehr in einander verwebt; man hat keine so grosse Flächen und folglich geringere Tendenz zum Bruche. Mögen übrigens diese Beobachtungen richtig sein oder nicht, durch die Praxis ist es hinlänglich festgestellt, dass durch die Grösse der Krystalle in einem Eisenstücke dessen Leichtigkeit zu brechen bestimmt wird. Zur Erläuterung der Wirkung des Hämmerns auf Eisen im kalten Zustande werden die Resultate folgender Experimente dienen, welche S. H. Blackwell in Dudley auf Ansuchen des Verfassers anstellte: Ein voller Eisencylinder, ein Theil einer Axe, von 18 Zoll Länge und  $3\frac{1}{2}$  Zoll Durchmesser wurde kalt gehämmert. Er erhielt zuerst ungefähr zwanzig Schläge auf die Umfangsfläche unter einem Hammer von 60 Centner<sup>1)</sup>, dann, nachdem er aufgerichtet war, noch 80 bis 90 Schläge auf die Endflächen; darauf wurde er unter einem grösseren Hammer von ca. 90 Centner bearbeitet, wobei er nach 10 bis 12 Schlägen aus einer Höhe von 3 Fuss<sup>2)</sup> brach. Der Bruch war krystallinisch, während ein anderes Stück derselben Axe ausgeschmiedet einen sehnigen Bruch zeigte, nachdem es über eine scharfe Kante unter einem hydraulischen Druck von etwa 240 Centner gebogen worden war.

Wenn ein Stück Eisen, welches geschmolzen war und grobkrystallinische Struktur zeigte, vorsichtig bei mässiger Temperatur in irgend einem zum Walzen geeigneten Querschnitte gehämmert und dann in einen nicht zu dicken Stab ausgewalzt wird, so zeigt es entweder einen sehnigen, oder einen krystallinischen Bruch, je nach der Art, auf welche es gebrochen wird, und besonders nach der Zeitdauer dieser Operation. Wenn man es bis zu einer geringen Tiefe auf einer Seite mit einem Hartmeissel einkerbt und dann langsam nach der entgegengesetzten Seite umbiegt, so wird der Bruch sehr sehnig, fast seidenartig erscheinen. Wenn man dagegen rund herum einkerbt und dann plötzlich an der Stelle der Einkerbung bricht, so erscheint der Bruch krystallinisch, höchstens hier und da eine Andeutung von Sehne. Bei der Ope-

<sup>1)</sup> Die Engländer rechnen nach tons. 1 ton = 20 hundred weights (cwt.) = 20,3 Zolcentner. Da es bei den meisten Angaben auf die überschüssigen  $\frac{3}{10}$  Centner nicht ankommt, dem deutschen Leser aber durch die Uebertragung in preussisches Gewicht das Verständniss erleichtert wird, hat der Uebersetzer in solchen Fällen stets 1 ton = 20 Zolcentner rund angenommen.

<sup>2)</sup> 1 engl. Fuss = 0,971136 preuss. Fuss. Wo geringe Abweichungen unwesentlich sind, ist daher auch hier die einfache Bezeichnung „Fuss“ in die Uebersetzung eingeführt, alle genaueren Angaben sind dagegen in preussisches Maass übertragen.

ration des Walzens nämlich werden die Krystalle in einer Richtung ausgedehnt, gewissermaassen zu Drähten gezogen; der resultirende Stab wird daher zusammengesetzt erscheinen aus parallelen, an einander liegenden Bündeln solcher Drähte. Die krystallinische Struktur wird durch nicht vernichtet, sondern die Krystalle sind einfach verlängert, und daher muss jeder Stab, sei er auch vom geringsten Querschnitt, plötzlichem Zerreißen einen krystallinischen Bruch zeigen, natürlich wenn aber dessen Deutlichkeit abnehmen mit der Ausdehnung der Krystalle, oder, in anderen Worten, mit dem Grade des Auswalzens. Dieses Resultat kann sich selbst nicht ändern beim feinsten Drahte, dessen Bruch, wenn plötzlich hergestellt wird, ebenfalls krystallinisch sein muss, freilich in einem mit blossen Auge kaum wahrnehmbaren Maasse. Die Zeit spielt eine wichtige Rolle bezüglich des Ansehens eines Bruches. Wenn das Eisen mit ausserordentlicher Schnelligkeit gebrochen wird, so hat die Eigenschaft der Dehnbarkeit keine Zeit zu wirken, deshalb erscheint ein solcher Bruch krystallinisch; wenn dagegen das Zerreißen langsam geschieht, so hat die Dehnbarkeit hinreichend Zeit, sich geltend zu machen, und während der Operation des Biegens bis zum Bruche unterliegen die Krystalle an der Seite, welche der Richtung des Buges entgegengesetzt ist, also der convexen, einem Process, der ganz analog dem Drahtziehen ist, und wirken insofern dahin, dass der Bruch sehnig wird. Nun ist bereits dargelegt worden, dass in jedem gewalzten Eisen Sehnungen in der Form ausgereckter Krystalle existiren, und deshalb kann man die sehnige Textur eines gewalzten und dann gebrochenen Stabes als Resultat sowohl des Walzens, als des Biegens ansehen. Man kann an einem gewalzten Eisenstabe die sehnige Textur sichtbar machen durch Aetzen mittelst Säuren, gerade wie die Krystalle bei einem geschmolzenen Stück Eisen, und zwar genau aus demselben Grunde. Uebrigens liegt bei gewöhnlichem Stabeisen noch eine andere Ursache vor, welche das Hervortreten der Sehnung durch Aetzung begünstigt. In solchem Eisen findet sich stets noch etwas Eisenoxydul-Silikat, welches sich beim Walzen mit ausstreckt; da nun die Wirkung der Säuren auf dieses Silikat und das metallische Eisen eine verschiedene ist, so treten in Folge dessen bei dem Aetzen die Sehnungen besonders deutlich hervor. Da das Silikat häufig unregelmässig vertheilt ist, so werden auch durch das Aetzen entstehende Figuren hervorgebracht, ja oft erhält man tiefe Furchen und Löcher.

Praktische Beweise für die Wahrheit der hier erläuterten Ansicht bezüglich des Einflusses der Zeit auf den Charakter des Bruches, sind von Shoeburyness durch Experimente gegeben worden, welche dazu dienen sollten, die Qualität der Eisensorten festzustellen, welche am besten für Panzerplatten geeignet seien. Eisen, welches als gutes sehniges Material bekannt ist, zeigte krystallinischen Bruch unter der Einwirkung eines Geschosses, dessen Geschwindigkeit zwischen 1200 und 1600 Fuss pro Sekunde betrug. Ja, in einzelnen Fällen ist der getroffene Theil

der Platte zu Fragmenten zerschmettert worden, als wenn es Glas gewesen wäre.

Es wird sich natürlich die Frage von selbst aufwerfen, ob sanfte Schwingungen, als Resultat sehr häufig wiederholter aber geringer Erschütterungen, oder Schwingungen ohne Stoss, welche nur durch Reibung hervorgebracht werden, wie etwa in der Axe eines schlecht geschmierten Vagens, oder solche, die die Folge der Elasticität und Torsion bei Wellen sind u. dergl. m., dennoch, obgleich sie weit weniger intensiv sind, als sie durch die Schläge eines Hammers bewirkten, zu einer andauernden Auflockerung des Zusammenhanges der Krystalle im Eisen beitragen und in Folge dessen die Festigkeit des Materials verringern können. Das ist eine Frage von der grössten praktischen Bedeutung für die Anwendbarkeit des Eisens. Sie tritt besonders in den Vordergrund, wo es sich um die Sicherheit des menschlichen Lebens handelt, also bei Ketten und Seilen für Kohlengruben<sup>1)</sup>, bei Axen für Eisenbahnwagen, Träger für Brücken u. s. w. Die Meinungen sind hierüber sehr getheilt und dem Verfasser sind keine durch Experimente bewiesene Thatsachen bekannt, welche einen positiven Schluss hinsichtlich dieses Gegenstandes rechtfertigen. Viele Beispiele werden aufgeführt, bei welchen Schwingungen andauernde Sprödigkeit herbeigeführt haben sollen; aber das Eisen, von dessen Verschlechterung bezüglich der Festigkeit berichtet wird, ist wenigstens in den meisten Fällen nicht hinlänglich geprüft und untersucht worden. Oft sind wohl Veränderungen in den mechanischen Eigenschaften des Metalls den Schwingungen zugeschrieben worden, welche in der Wirklichkeit nur Folgen ursprünglicher, nur unentdeckt gebliebener Fehler (Risse oder Blasen) waren. Zwar ist es für manche Legirungen als bewiesen anzunehmen, dass Schwingungen grosse Veränderungen in der Struktur und in Folge davon ausserordentliche Sprödigkeit bewirken, wie dies z. B. im ersten Bande dieses Werkes bezüglich des Messings auseinandergesetzt worden ist; aber es lässt sich dagegen wohl anführen, dass Legirungen und einfache Metalle hierbei durchaus nicht in eine Reihe zu stellen sind, und dass erstere immerhin durch schwache, oft wiederholte Schwingungen verändert werden können, ohne dass dies Verhalten den Beweis für die gleiche Eigenschaft der letzteren liefert. Hierüber können nur genaue Experimente entscheiden, obwohl es durchaus nicht widersinnig erscheint, anzunehmen, dass die genannten Einflüsse auch auf ein einfaches Metall, wie Eisen, wirken. Der Ausdruck „sanfte Schwingungen“ ist natürlich sehr unbestimmt und man kann sich darunter sehr verschiedene Grade erschütternder Einflüsse denken; wer weiss aber, ob nicht grade viel von einem verhältnissmässig geringen Unterschied bezüglich der Intensität dieser Einwirkungen abhängt, ob nicht besonders auch dabei verschiedene Temperaturen, selbst

<sup>1)</sup> In England wird der Bergmann in und aus Steinkohlen- und Eisensteingruben nur am Seile, d. h. auf Schalen, die an Ketten oder Drahtseilen hängen, befördert.

innerhalb der gewöhnlichen Gränzen der Atmosphäre, von Bedeutung sind. Hierfür sprechen besonders die Unglücksfälle, welche durch Brüche Eisenbahnen dann besonders häufig herbeigeführt werden, wenn harter Frost vorwaltet. Es ist sogar klar bewiesen worden, dass die Festigkeit des Eisens beträchtlich variiert zwischen Temperaturgränzen, die sehr nahe an einander liegen.

Es bleibt nun noch die Frage ins Auge zu fassen, ob Schwingungen, welche durch Stoss oder auf irgend eine Weise hervorgebracht werden, Krystallisation im Eisen hervorrufen können, welche vorher nicht bestand. Dem Verfasser ist kein Factum bekannt, welches die Bejahung dieser Frage rechtfertigen dürfte. Jedes Eisen, welches geschmolzen oder aber bei hoher Temperatur ausgesetzt wurde, die ein Weich- oder Teigigwerden bedingt, besteht, wie gezeigt worden ist, aus einer Anhäufung von Krystallen. Dieselben werden durch Walzen oder Ausdehnung irgend einer Art verlängert, aber nicht zerstört, sie können daher stets durch einen plötzlichen Bruch sichtbar werden. Deshalb liegt gar kein Grund vor, anzunehmen, dass ein Eisenstab, wenn er durch Hämmern im kalten Zustande spröde wird, erst jetzt, in Folge des Hämmerns, eine krystallinische Struktur angenommen hat und beim Bruch zeigt; denn die Auflockerung des Verbandes zwischen den Krystallen, welche ursprünglich schon die Masse bilden, scheint vollständig ausreichend zur Erklärung der nun eingetretenen Sprödigkeit. Hätte man denselben Stab vor dem Hämmern unter solchen Bedingungen zerbrochen, dass die Dehnbarkeit Zeit gehabt hätte, in ihr Rechte zu treten, so würde man einen sehnigen, keinen krystallinischen Bruch erhalten haben.

Hauptsächlich dadurch, dass man den wesentlichen Zusammenhang zwischen dem Charakter des Bruches und der Art, in welcher er bewirkt wurde, vernachlässigte, kam man zu dem Schlusse, dass die Krystallisation des Eisens ihren Ursprung in mechanischen Ursachen habe, während doch in Wirklichkeit die krystallinische Struktur schon vorher bestand und nur durch den in Folge eingetretener Sprödigkeit entstandenen Bruch sichtbar wurde. Sehr lehrreich in dieser Beziehung ist das 1862 veröffentlichte Werk Kirkaldy's über die Festigkeit von Eisen und Stahl <sup>1)</sup>, in welchem der Verfasser fast zu denselben Schlüssen gelangt, wie die oben erläuterten. Uebrigens vergleiche man auch die allgemeinen Bemerkungen im ersten Bande dieses Werkes (S. 6 u. f.).

---

<sup>1)</sup> Results of an Experimental Inquiry into the comparative Tensile strength and other properties of various kinds of wrought Iron and Steel. 8vo. London 1862.

**Chemische Eigenschaften des Eisens.**

Atomgewicht = 28. (Svanberg.)

**Eisen und Sauerstoff.**

In vollständig trockenem Sauerstoff unterliegt Eisen bei gewöhnlicher Lufttemperatur keiner Veränderung, wenn es im compacten Zustande damit in Berührung gebracht wird, im Zustande feiner Zertheilung dagegen, wie es z. B. durch Reduction von Oxyd durch Wasserstoff bei sehr niedriger Temperatur erhalten wird, verbrennt es schon in der atmosphärischen Luft bei unbedeutender Erhitzung zu Oxyd. So fein zertheiltes Eisen soll sogar im ganz kalten Zustande pyrophorisch sein. Dick hat in des Verfassers Laboratorium Versuche in dieser Beziehung angestellt. Es wurde reines Eisenoxyd dargestellt durch Zusatz überschüssigen Ammoniaks zu einer Lösung von Eisenchlorid und sorgfältiges Auswaschen des erhaltenen Niederschlags. Die Reduction wurde in einer Glasröhre mittelst Wasserstoffs vorgenommen, welcher durch Schwefelsäure und dann über Chlorcalcium und Aetzkalkstücke geleitet worden war. Das Oxyd war fein gepulvert und wurde durch eine Spirituslampe etwas erhitzt. Das reducirte Metall entzündete sich, sobald es aus der Röhre in die freie Luft geschüttet wurde, aber nur so lange als die erstere eine für die Hand fühlbare Wärme behielt. Nachdem es dagegen in der Wasserstoffatmosphäre ganz kalt geworden war, entzündete es sich erst durch gelinde Erwärmung auf einem Blatte Papier, freilich weit unter 100° C., und verbrannte zu Oxyd. Andere Versuche lieferten ein Eisen, welches erst bei mehr als 100° C. verbrannte. Es schien, dass jedesmal nach vollständiger Abkühlung das Eisen eine höhere Temperatur zur Entzündung brauchte als vorher, obwohl diese Thatsache nicht durch thermometrische Beobachtungen bestätigt worden ist. Aber bei keinem Experiment wurde Eisen erhalten, welches sich pyrophorisch zeigte, nachdem es vollständig erkaltet war. Wenn man es übrigens in heisse Luft fallen liess, so verbrannte es mit prachtyoller Feuererscheinung. Magnus hat über diesen Gegenstand folgende interessante Beobachtungen gemacht: Die Reduction des Eisenoxys in Wasserstoff beginnt beim Siedepunkt des Quecksilbers und ist vollendet zwischen diesem und dem Schmelzpunkt des Zinks; überschreitet die Temperatur, bei welcher die Reduction ausgeführt wird, nicht die zuletzt erwähnte Gränze, so ist das Product pyrophorisch, hört aber auf, diese Eigenschaft zu zeigen, wenn diese Temperatur überschritten worden war<sup>1)</sup>. Ersetzt man den Wasserstoffstrom, nach Vollendung der Reduction des Oxydes, durch einen Strom von Kohlensäure und lässt das Eisen in diesem Gase abkühlen, so wird die pyrophorische Eigenschaft zerstört. Hieraus liesse sich

<sup>1)</sup> Berzelius, Jahresber. 7, S. 142, und 6, S. 155.

schliessen, dass diese Eigenschaft von einer Condensation des Wasserstoffs an dem reducirten Eisen, welches sich in Berührung mit atmosphärischer Luft freiwillig entzündet, abhängt. Diese Folgerung hat sich aber nicht bestätigt, als man oxalsaures Eisenoxydul bei einer Temperatur erhitzte, die gerade nur zur Zersetzung ausreichte, und den Stückstand in den hauptsächlich aus Kohlensäure bestehenden Gasen sich abkühlen liess. Hier hatte man kein Wasserstoffgas, und doch bewies sich das Product als pyrophorisch. Wir werden später sehen, dass dies Product eine Mischung von Eisenoxydul mit metallischem Eisen ist. Wenn man Eisenoxyd niederschlägt in Verbindung mit etwa 3 Proc. Thonerde oder Kieselsäure, so dass beides innig mit einander gemischt ist, so kann man dies Gemenge bei Rothgluth mittelst Wasserstoff reduciren und erhält doch ein pyrophorisches Product, weil die eingemengten unschmelzbaren Partikelchen der anderen Substanzen die Eisentheilchen am Zusammenintern verhindern und sie in einem Zustande feiner Vertheilung erhalten.

Dick versuchte sich zu vergewissern, ob Eisen, welches in Wasserstoff reducirt und gekühlt war, irgend einen Theil dieses Gases zurückbehielt; aber die Versuche gaben keine entscheidenden Resultate. Er mischte Platinschwamm und Platinmohr innig mit dem Eisen, ohne einen entscheidenden Beweis für die Bildung von Wasser zu erhalten. Einen Theil Eisen brachte man auf ein Stückchen chloresaures Kali, welches vorher geschmolzen auf dem Boden eines Reagensgläschens erstarrt war; man erhitzte, und die Verbrennung erfolgte, aber ohne sichtbare Condensation von Wasser am kalten Theile des Gläschens.

Eisen im dichten Zustande verbrennt, wenn es in Sauerstoff zur Rothgluth erhitzt wird, mit lebhafter Feuererscheinung, indem sich ein Oxyd bildet, welches in geschmolzenen Kügelchen herabtropft und dessen Zusammensetzung nach Marchand der Formel  $\text{Fe}_4\text{O}$  entspricht. Jedermann kennt das prachtvolle Experiment, einen dünnen, am Ende roth glühenden Eisendraht in Sauerstoffgas zu bringen. Eisen verbrennt auch in der Atmosphäre lebhaft bei Weissgluth oder einer etwas niedrigeren Temperatur, was man im Puddelofen z. B. sehr schön sehen kann. Nagelschmiede benutzen in manchen Gegenden die Verbrennbarkeit des Eisens bei hoher Temperatur dazu, ihre Nägel während des Schmiedens heiss zu erhalten. Ein kleines Löthrohr, welches durch eine Röhre mit einem Paar kleiner Doppelbalgen in Verbindung gesetzt ist, bläst einen Luftstrom auf das Eisen, wenn es zu kalt wird, und sofort wächst die Temperatur wieder bedeutend. Dies einfache und in der That sehr praktische Verfahren ist z. B. zu Ruabon in Nord-Wales in Ausübung, merkwürdiger Weise dagegen seltener bei den sonst durch ihre Geschicklichkeit so wohl bekannten Schmieden der Umgegend von Birmingham, obwohl auch aus dieser Gegend Richard Phillips davon berichtet<sup>1)</sup>. Wenn man einen Eisenstab

<sup>1)</sup> Phil. Mag. II, pag. 407. 1837.

mit einem Ende an einen Strick bindet, am anderen Ende zur Weissgluth erhitzt und ihn dann schnell im Kreise herumschwingt, so zeigt sich ein glänzender Ring von Funken verbrennenden Metalls gleich einem Feuerwerke<sup>1)</sup>. Eisen im dichten Zustande oxydirt bei dunkler Rothgluth schnell in der atmosphärischen Luft, und die chemische Constitution des gebildeten Oxydes weicht sehr von der ab, welche ein bei heller Roth- oder Weissgluth entstandenes zeigt.

Einige haben behauptet, Eisen besitze die Eigenschaft, Sauerstoff, oder besser gesagt Eisenoxyd in geringer Menge zu lösen, gerade wie Kupfer sein Oxydul löst; aber es scheint bisher kein genügender Beweis für diese Behauptung geführt zu sein. Ein Versuch, den Dick in des erfassers Laboratorium darüber anstellte, hat kein entscheidendes Resultat geliefert. Er soll hier nur mitgetheilt werden, um die Aufmerksamkeit der Leser gerade auf diesen Punkt zu lenken. Etwa 450 Grains reinen Eisenoxyds wurden mit so viel aus destillirtem Tempentinöl dargestelltem Naphthalen gemengt, als hinreichte zur Reduction von nur 370 Grains Oxyd zu metallischem Eisen, dass also noch eine beträchtliche Menge un reducirten Oxydes zurückbleiben musste. Das Gemenge wurde in einem Hontiegel stark erhitzt, und es resultirte ein gut geschmolzener Eisenknig unter einer Decke von gleichfalls gut geschmolzener Schlacke. Das Eisen war sehr weich und verschmierte die Feile. 150 Grains Feilspäähne wurden nun in eine Verbrennungsröhre von hartem Glas gebracht, an deren einem Ende ein Strom gut getrockneten Wasserstoffgases einströmte, während mit dem anderen Ende ein gewogenes, mit Chlorcalcium gefülltes Rohr verbunden war. Nachdem die Verbrennungsröhre ganz mit Wasserstoff gefüllt worden war, wurde der das Eisen enthaltende Theil zur Rothgluth erhitzt und in dieser Temperatur eine halbe Stunde lang erhalten, während welcher Zeit Wasserstoffgas langsam hindurchströmte. Das Gewicht des Chlorcalciumrohres war um 0,235 Grains gewachsen, was der Gegenwart von 0,174 Proc. Sauerstoff oder 0,0609 Proc. Eisenoxydul in den Feilspäähnen entsprechen würde. Es muss wiederholt werden, dass dieses Experiment keine hinlängliche Beweiskraft besitzt.

Eisenoxydul (Protoxide of iron),  $\text{FeO}$ . — Allgemein nimmt man an, dass Eisenoxydul für sich nicht dargestellt werden könne; doch soll es nach Debray erzielt werden, wenn man Wasserstoffgas und Wasserdampf in bestimmten Verhältnissen über erhitztes Eisenoxyd leitet<sup>2)</sup>. Es soll dann schwarz, nicht-magnetisch sein und leicht in der atmosphärischen Luft zu Oxydoxydul verbrennen. Wenn man trockenes oxalsaures Eisenoxydul ohne Luftzutritt erhitzt, so besteht der Rückstand nach Liebig aus Eisenoxydul mit etwas metallischem Eisen, und das Volumen des erzeugten Kohlenoxydgases beträgt in Folge dessen weniger als das der

<sup>1)</sup> D'Arcet. Berzelius, Jahresber. 15, S. 160.

<sup>2)</sup> Vergl. Band I, S. 16.

Kohlensäure. Es entzündet sich freiwillig an der Luft und verbrennt zu Eisenoxyd <sup>1)</sup>. Eisenoxydul ist eine starke Basis und tritt in chemischen Verbindungen häufig beim Eisenhüttenprocesse auf. Es wird durch Kali oder Natron aus wässerigen Lösungen von Eisenoxydulsalzen im Zustande eines flockigen weissen Hydrates niedergeschlagen, welches in Berührung mit der Luft schnell Sauerstoff aufnimmt und in Folge der Bildung von Oxyd-oxydulhydrat grün wird (S. 26). Es ist in geringem Grade löslich in geschmolzenem Kalihydrat. Der Verfasser pflegte reines Kalihydrat mittelst Alkohols herzustellen und hierzu bei der ersten Verdampfung der wässerigen Lösung gusseiserne Gefässe anzuwenden; es erfolgte stets festes kaustisches Kali von blasser aber entschieden grüner Farbe, welche der des grünen Vitriols glich. Dies rührt offenbar von einer Verbindung des Eisenoxyduls mit dem Kali her.

Das Oxydul hat grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff. Löst man äquivalente Mengen der schwefelsauren Salze des Kupferoxyds und Eisenoxyduls in Wasser und setzt eine Lösung kaustischen Kalis oder Natrons zu, so bildet sich ein rothbrauner Niederschlag, welcher aus einer nach der Formel  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zusammengesetzten Verbindung besteht. Behandelt man dieselbe mit Ammoniak in einem geschlossenen Gefässe, so löst sich das Kupferoxydul allein zu einer farblosen Flüssigkeit, und es bleibt Eisenoxydhydrat zurück <sup>2)</sup>.

Das Eisenoxydul zersetzt Wasser; denn wenn ein Salz desselben mit Ueberschuss von Kali niedergeschlagen und das Ganze gekocht wird, so entwickelt sich ziemlich reichlich Wasserstoffgas unter Bildung von Oxyd-oxydul <sup>3)</sup>.

**Eisenoxyd** (Sesquioxide of iron, red oxide of iron)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — Eisenoxyd krystallisirt im rhomboedrigen System. Seine Krystalle sind stahlgrau, mit starkem metallischem Glanze, das Pulver dagegen ist roth. Es giebt einen rothen oder rothbraunen Strich. Die Mineralien Eisenglanz und Eisenglimmer sammt Eisenrahm bestehen aus diesem Oxyde, desgleichen in grösserer oder geringerer Reinheit die ganze Gruppe der Rotheisenerze (Hämatit, rother Glaskopf). Kommt es in dünnen Blättchen vor, so lässt es die rothen Lichtstrahlen durch. Das specifische Gewicht des natürlich vorkommenden Eisenoxydes wechselt zwischen 5,191 bis 5,230 <sup>4)</sup>, und das des künstlich durch Verbrennung dargestellten Oxyds wurde von H. Rose zu 5,17 gefunden. Das letztere ist nicht magnetisch, während das in der Natur gebildete Andeutungen von Magnetismus zeigt <sup>5)</sup>. Neuerdings soll es indessen auch gelungen sein, künstliches magnetisches herzustellen. Es ist nicht flüchtig, obgleich das Vorkommen von Eisenglanz an den Kratern feuerspeiender Berge zu einem solchen Schlusse lei-

<sup>1)</sup> Jahresber. 1855. S. 401 bis 465. — <sup>2)</sup> Berzelius. Tr. II, p. 674. —

<sup>3)</sup> Frémy, Annal. de Chim. et de Phys. 1844. 12, p. 365. — <sup>4)</sup> G. Rose, Pogg. Annal. 74, S. 440. — <sup>5)</sup> H. Rose, Annal. d. Chem. 1851. I, S. 121.



en könnte. Mitscherlich hat indessen nachgewiesen, dass dieses Mineral hier nicht durch Sublimation, sondern durch Contact von Wasserdampf mit Eisenchloriddampf bei höherer Temperatur und gegenseitige Zersetzung unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und krystallisirtem Eisenoxyd entstanden sei<sup>1)</sup>.

Es ist unschmelzbar, ausgenommen bei sehr hohen Temperaturen und kann selbst nicht ohne einen Verlust an Sauerstoff zu erleiden und in Oxydoxydul überzugehen<sup>2)</sup>. Wenn Eisenoxyd in Berührung mit metallischem Eisen stark erhitzt wird, so wird es zu Oxydoxydul reducirt. Schneidet man dünnen Eisendraht in kurze Stückchen, legt diese auf den Boden eines schmiedeeisernen Tiegels, wirft etwas Eisenoxyd darauf, füllt den übrigen Raum des Tiegels wieder mit zerschnittenem Draht, setzt das Ganze in einen bedeckten Thontiegel und erhitzt stark, so findet man nach dem Abkühlen den Draht so fest zusammenhängend, dass es nöthig ist, den Tiegel mit Meissel und Hammer zu zerschlagen. Das Eisenoxyd ist durch ein feines krystallinisches, schwarzes Pulver ersetzt, welches vom Magneten angezogen wird und bei der Analyse 73,9 Proc. Eisen, d. h. 1,5 Proc. mehr als gewöhnliches Oxydoxydul ergab.

Eisenoxyd kann leicht in den metallischen Zustand übergeführt werden, wenn es in Berührung mit einem der folgenden Körper: Kohlenstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Ammoniak oder Cyan zur Rothgluth erhitzt wird. Findet die Reduction durch irgend einen dieser Stoffe bei verhältnissmässig niedriger Temperatur statt, so erhält man das Metall in pulverförmigem Zustande; war die Temperatur hoch, so bildet sich eine zusammenhängende Masse schmiedbaren Eisens, welche sich leicht in feste Stücke vereinigen lässt. Es ist, wie dies bereits dargelegt worden ist, nicht nöthig, dass eine unmittelbare Berührung zwischen Kohlenstoff und Eisenoxyd stattfindet, um vollständige Reduction zu erzielen<sup>3)</sup>.

Oxyd-Stücke von beträchtlicher Grösse, etwa Faust-Grösse, können vollständig in schmelzbares Eisen umgewandelt werden, wenn man sie, in grobes Holzkohlenpulver eingepackt, mehrere Stunden einer hellen Rothgluth aussetzt. Zuerst findet nur eine Reduction in den Zustand des Oxydoxyduls statt; ja, nach Berthier wird das Oxyd, falls die Masse nicht zu gross ist, erst vollständig in Oxydoxydul umgewandelt, ehe sich metallisches Eisen bildet. Dann erscheint metallisches Eisen auf der Oberfläche, während sich gleichzeitig im Innern, selbst bis zum Mittelpunkt, eine sauerstoffärmere Verbindung von der Zusammensetzung des Hammerchlages bildet<sup>4)</sup>. Bei der Reduction durch Wasserstoff scheint gleichfalls zuerst Oxydoxydul gebildet zu werden; und falls das Experiment bei sehr niedriger Temperatur gemacht wurde, wird das Product zuweilen fast ganz aus Oxydoxydul bestehen und in diesem Falle eine schwarze, keine raue Farbe zeigen.

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. 15, S. 630. — <sup>2)</sup> Pogg. Annal. 74, S. 440. — <sup>3)</sup> I. Thl., S. 1 bis 19. — <sup>4)</sup> Tr. des Ess. 2, pag. 186.

Man stellt in der Technik Eisenoxyd im Zustande eines amorphen Pulvers in grossen Mengen dar. Dasselbe zeigt sehr verschiedene Farben, je nach der Darstellungsweise. Es wird vielfach als Pigment bei der Thonwarenfabrikation gebraucht, wo es rothe, braune und violette Töne hervorbringt<sup>1)</sup>. So geben manche Salze des Eisenoxyds, wie das basische und das neutrale schwefelsaure und das salpetersaure, nach dem Glühen Producte von sehr schöner rother, dunkelrother und schwarzbrauner Farbe<sup>2)</sup>. Eisenoxyd wird auch vielfach angewendet, um Spiegelglas zu poliren, und wird zu diesem Zwecke dargestellt durch Glühen von schwefelsaurem Eisenoxydul (grünem Vitriol) bei Rothgluth und Mahlen und Pulvern des „Colcothar“ genannten Rückstandes. Das rothe Pulver, welches unter dem Namen „Todtenkopf, Englisch Roth, Rouge“ zum Poliren von Silberwaaren verkauft wird, ist gleichfalls nur ein sehr feingepulvertes Eisenoxyd. Der Verfasser entdeckte in einer Probe davon, welche er analysirte, Quecksilber, eine Zuthat, die man stets vermeiden sollte, denn es wird dadurch vielleicht die Arbeit des Polirers erleichtert, aber die Abnutzung des Gegenstandes sehr befördert. Eine ausgezeichnet schöne, glimmerige Art von Eisenoxyd kann man erhalten, wenn man eine Mischung von einem Theil getrockneten schwefelsauren Eisenoxyduls mit zwei oder drei Theilen gewöhnlichen Kochsalzes sorgfältig erhitzt. Es bildet sich schwefelsaures Natron, welches zugleich mit einem etwaigen Ueberschuss an Kochsalz durch Waschen mit Wasser entfernt werden kann. Das so dargestellte Product soll sich besonders zum Poliren eignen. Es ist sehr unlöslich, selbst heisse Chlorwasserstoffsäure wirkt nur schwierig darauf ein.

Glüht man Eisenoxyd mit einem Ueberschuss von Schwefel, so erhält man Eisensulfid, während schweflige Säure entweicht. — Bei hohen Temperaturen vertritt das Oxyd die Stelle einer Säure, beständigen Basen gegenüber. So bildet es — wie dies schon früher erwähnt ist — schmelzbare Verbindungen mit Kalk<sup>3)</sup>. Erhitzt man es heftig mit kohlensaurem Kali oder Natron, so entwickelt sich Kohlensäure, und lässt man nun Wasser auf das Product einwirken, so löst sich kaustisches Alkali, während Eisenoxyd zurückbleibt.

Eisenoxyd ist unlöslich in Wasser oder in Lösungen der fixen Alkalien oder des Ammoniaks. Es löst sich in Schwefel-, Salpeter-, Chlorwasserstoff- und verschiedenen anderen Säuren, aber im krystallisirten Zustande oder nach dem Glühen nur äusserst langsam, selbst bei Anwendung von Wärme. Das beste Lösungsmittel ist Chlorwasserstoffsäure. Wenn man die Lösung in dieser Säure vornehmen will, so thut man am besten, zuerst das Oxyd durch Erhitzung bis zur Rothgluth in einem Porzellantiegel, welcher mit einem gelochten Deckel versehen ist, unter Einführung eines Stroms von Wasserstoff- oder Leuchtgas, zu reduciren, was leicht

<sup>1)</sup> Brogniart, *Traité des Arts céramiques*. 1844. — <sup>2)</sup> Berzelius, *Tr.* 2, p. 668. — <sup>3)</sup> Erster Theil, S. 46.

nerhalb eines Zeitraumes von wenigen Minuten gelingt. Das erhaltene metallische Eisen löst sich dann sehr schnell auf; und das sich bildende Eisenchlorür kann, wenn es nöthig ist, ohne Schwierigkeit durch Kochen mit etwas chloresurem Kali oder Salpetersäure in Eisenchlorid übergeführt werden. Man gewinnt so bedeutend an Zeit.

Wenn man Borax am Platindraht mit geringen Mengen Eisenoxyd oder dem Löthrohr in der Oxydationsflamme erhitzt, so erhält man eine in der Hitze gelbe, in der Kälte farblose Perle. Bei Anwendung grösserer Mengen Oxyd wird die heisse Perle roth, die kalte gelb: Farben, die bei noch mehr verstärktem Zusatze immer tiefer werden. In der Reductionsflamme erhält man eine flaschengrüne Perle, welche auf Kohle mit Zusatz von Zinn erhitzt nach längerem Blasen vitriolgrün wird: Mit Phosphoralkali erhält man in der Oxydationsflamme eine in der Hitze gelbrothe, beim Erkalten erst gelb, dann grünlich, zuletzt farblos werdende Perle. Bei grösserem Zusatze von Eisenoxyd wird die Perle in der Hitze dunkelroth, bei der Abkühlung zuerst braunroth, dann schmutzig grün, in der Kälte bräunlich roth. Die Farben verschwinden unter der Abkühlung schneller als bei Boraxperlen. In der Reductionsflamme ändert sich die Perle bei geringem Zusatze nicht, während sie bei grösserem Zusatze im gleichen Zustande roth, bei der Abkühlung zuerst gelb, dann grünlich, zuletzt röthlich erscheint. Bei der Behandlung mit Zinn auf Kohle wird die Perle zuerst grün, dann farblos<sup>1)</sup>.

**Eisenoxydhydrat.** Eisenoxyd verbindet sich mit Wasser zu bestimmten Hydraten, welche den gesammten Wassergehalt bei Rothgluth verlieren. Das Hydrat wird in Form eines voluminösen röthlichbraunen Niederschlages durch Ammoniak oder kaustisches Kali oder Natron aus den Lösungen der Oxydsalze z. B. des Chlorids gefällt. Es hält dann einen Theil des Fällungsmittels, falls dies ein fixes Alkali war, zurück, welcher nicht durch Waschen daraus entfernt werden kann. Der frisch gefällte Niederschlag hat die Formel  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ ; er ist in diesem Zustande nicht in Säuren löslich und erscheint unter dem Mikroskop vollständig amorph. Bewahrt man ihn aber einige Zeit unter Wasser auf, so wird er krystallinisch, löst sich weit schwieriger in Säuren und geht in eine Zusammensetzung über, welche der Formel  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$  entspricht, verliert also die Hälfte seines ursprünglichen Wassergehaltes<sup>2)</sup>. Wird er in Wasser 3 oder 4 Minuten lang gekocht, so geht seine Zusammensetzung in  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$  über, und wenn er der Einwirkung von Wasser von 160 bis 186°C., z. B. in geschlossenen Röhren, 8 Tage lang ausgesetzt wird, so verliert er, wie Senarmont fand, seinen Wassergehalt ganz<sup>3)</sup>. Schiff untersuchte eine Probe von Eisenoxydhydrat, welches län-

<sup>1)</sup> Plattner, Probirkunst. 1853. S. 146.

<sup>2)</sup> Buchner, Gmelin's Handb. 5, S. 198.

<sup>3)</sup> Annal. de. Chim. et de Phys. 1851. 32, p. 146.

ger als fünfzehn Jahre unter Wasser gewöhnlicher Temperatur gelegen hatte, und fand dieselbe Zusammensetzung <sup>1)</sup>).

Das Hydrat wird durch eine sieben bis acht Stunden dauernde Einwirkung kochenden Wassers sehr verändert. Es färbt sich dann ziegelroth, und wird in diesem Zustande kaum von starker kochender Salpetersäure angegriffen; concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst es nur bei Siedehitze oder nach langer Einwirkung. In der wichtigen Originalabhandlung von Graham über die Dialyse werden einige interessante Bemerkungen über Eisenoxydhydrat mitgetheilt. Wenn er eine Lösung sehr basischen Eisenchlorids der Dialyse unterwarf, erhielt er eine wässerige fast reine Lösung von Eisenoxyd. Wasser, welches ungefähr 1 Proc. dieses Hydrats in Lösung hält, hat die dunkelrothe Farbe des Venen-Blutes. Diese Lösung kann durch Kochen bis zu einem gewissen Punkte concentrirt werden, dann aber gerinnt sie, d. h. das Hydrat scheidet sich aus und coagulirt zu einer gallertartigen Masse. Das Coaguliren wird auch in der Kälte durch Spuren von Schwefelsäure, einfachen oder kohlen-sauren Alkalien, schwefelsauren und neutralen Salzen im Allgemeinen herbeigeführt, nicht aber durch Chlorwasserstoff-, Salpeter- oder Essigsäure, noch durch Alkohol oder Zucker. Der coagulirte Körper hat eine tiefrothe Farbe und gleicht einem Blutkuchen, ist aber durchscheinender; hat er sich einmal gebildet, sei es durch Niederschlagsmittel, sei es durch freiwillige Ausscheidung im Laufe der Zeit, ohne dass irgend Etwas zu der Lösung des Eisenoxydes gefügt worden war, so ist er nicht mehr in Wasser, sowohl heissem als kaltem, löslich, löst sich aber leicht in verdünnten Säuren. Kurz, es ist das gewöhnliche Eisenoxydhydrat, so dass wir eine lösliche und eine unlösliche Form dieser Substanz im colloidalen Zustande annehmen müssen. Graham ist der Ansicht, natürlicher Rother-Eisenstein in nierenförmigen Concretionen sei eine Colloid-Substanz. Es giebt auch ein lösliches Meta-Oxyd des Eisens, welches durch lange Einwirkung von Hitze auf eine reine Lösung des essigsäuren Salzes erzeugt wird. Die charakteristischen Eigenschaften dieser Substanz, welche ihre allotropische Natur verkünden, sind ihre orangerothe Farbe und das Opalsiren ihrer Lösung. Durch eine Spur Schwefelsäure oder eines Alkali-Salzes wird es vollständig als braune ockrige Masse gefällt, und ist dann selbst in concentrirten aber kalten Säuren unlöslich <sup>2)</sup>).

**Eisenoxyd und Kalk.** Im ersten Theile dieses Werkes <sup>3)</sup> ist ausgeführt worden, dass sich Eisenoxyd und Kalk auf trockenem Wege verbinden, aber sie thun dies auch auf nassem Wege. Pelouze hat eine Verbindung von der Formel:  $4\text{CaO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$  beschrieben. Sie wird

<sup>1)</sup> L. u. K. Jahresber. 1860. S. 188.

<sup>2)</sup> Phil. Trans. June 13, 1861. p. 208. Man vergl. auch Péan de Saintilles, Recherches sur le sesquioxide de fer modifié par la chaleur. Annal. de chim. et de Phys. 1856. 46, p. 47.

<sup>3)</sup> Erster Theil, S. 46.

rschuss an Kali aus einer wässerigen Lösung von Chlorcalciumchlorid in dem Verhältniss von vier zu einem Aequivalent get ein leichtes, amorphes, schneeweisses Pulver, welches an der wird in Folge der Bildung von kohlensaurem Kalk und Freies Eisenoxyd. Man kann es aber bei Ausschluss der Luft lange erhalten. Nach der Darstellung ist es zuerst stets mehr oder weniger gefärbt von Eisenoxyd, welches erst im Laufe einiger Stunden in die chemische Verbindung mit Kalk eingeht, worauf dann Schlag weiss wird, obwohl er fast zur Hälfte seines Gewichts aus Oxyd besteht. Derselbe ist unlöslich in Wasser, sowohl reinem als salzigem. Die Verbindung ist sehr unbeständig und wird schon durch Kohlensäure oder durch Kochen mit einem löslichen kohlensauren Salz, aber man kann sie mit kaustischem Kali kochen, ohne dass sie zerfällt<sup>1)</sup>.

Es wird hier angeführt werden, dass bereits einige Zeit vor der Veröffentlichung von Pelouze's Abhandlung Mercer in Manchester dem Verfeinerer die Erzeugung einer Verbindung aus Oxyd und Kalk.

**oxydoxydul** (*Magnetic oxide of iron*) —  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oder — krystallisirt im regulären System. Es kommt in scharfkantigen Krystallen in der Natur vor und auch in Producten, welche bei metallurgischen Operationen fallen, besonders bei denen des Eisenerzes. Der Verfasser fand es oft in Ofenproducten, besonders in Oxyden, besitzt aber auch ein Stück desselben von den Werken in Monmouthshire, welches in Rhomben-Dodekaëdern krystallisirt ist, die in Schönheit fast den wohlbekannten natürlichen Krystraversella gleichen; in manchen Schlacken sind kleine Oxyden an einander gewachsen, dass sie beim ersten Blick als Säulen erscheinen.

Das Eisenoxydoxydul ist schwarz, sowohl in der Masse, als im Pulver; seine Krystalle haben metallischen Glanz. Es ist undurchsichtig, sein specifisches Gewicht des natürlich vorkommenden Eisenoxydoxydul beträgt zwischen 4,98 und 5,20. Es ist nicht flüchtig und nur bei hohen Temperaturgraden schmelzbar. Bei manchen Eisenhütten-Processen Luftströme mit starkem Stechen auf geschmolzenes Gussstahl werden, werden grosse Mengen kleiner hohler kugelförmiger Oxyden erzeugt, welche gleich einem Regen niederfallen. Sie werden stark magnetisch angezogen. Man kann sie massenweis von der Hüttenarbeit selbst von den Kleidungsstücken, besonders der Hutkränze aufheben. Die Kügelchen enthalten ausser Eisen-Oxyd und Oxydul auch Kohlensäure, welche sich gallertartig bei Einwirkung von Chlorwasser ausscheidet. Sie sind in der metallurgischen Laboratorien der Bergschule zu London von Smith analysirt worden und folgende Zusammensetzung:

<sup>1)</sup> Ann. Chim. et de Phys. 1851. 83, p. 5.

spähnen im Ueberschuss mit Wasser und Eisenoxydhydrat, welches am besten durch Zusatz von Ammoniak zur Lösung von Eisenchlorid und sorgfältiges Auswaschen, aber nicht Trocknen des Niederschlages hergestellt wird. Das Wasser wird unter Entwicklung stinkenden Wasserstoffgases zersetzt, und zwar so lange, bis sich eine so grosse Menge Oxydul gebildet hat, wie zur Bildung von Oxydoxydul mit dem vorhandenen Oxyd nöthig ist. Das Product ist ein schwarzes pulverförmiges Oxydoxydulhydrat, aus welchem das überschüssige metallische Eisen leicht durch Levigiren (Zerreiben unter Wasser und Abschleimmen) entfernt werden kann. Erhitzt man festes Eisenchlorür mit einem Ueberschuss von kohlen saurem Natron in einem Tiegel, so bildet sich Oxydoxydul, welches, nachdem es mit Wasser ausgesüsst ist, im Zustande eines schwarzen krystallinischen Pulvers zurückbleibt, das sich trocknen lässt, ohne sich höher zu oxydiren<sup>1)</sup>. Bringt man Oxydoxydul, sei es im wasserhaltigen oder im wasserfreien Zustande, in ein geschlossenes Gefäss mit so viel Säure, z. B. Chlorwasserstoffsäure, als gerade hinreicht zur Lösung des vorhandenen Oxyduls, so bleibt das Oxyd unzersetzt zurück.

**Hammerschlag.** Erhitzt man Eisen zur Rothgluth, wie dies z. B. beim Glühen von Blech geschieht, oder zu einer noch höheren Temperatur, wie sie beim Schmieden und Walzen des Stabeisens angewandt wird, so bekleidet sich seine Oberfläche mit einem Oxyde, welches in grosser Menge sich davon trennt, wenn man das Metall im kalten Zustande biegt oder hämmert, oder es im heissen Zustande in kaltes Wasser taucht. Dies Oxyd nennt man Eisensinter (Schmiede- oder Walzsinter), Glühspahn, Hammerschlag (iron scale, hammer slag, battiture de fer). Es ist schwarz, undurchsichtig, schwach metallisch glänzend, schmelzbar in hoher Temperatur und sehr magnetisch.

Berzelius untersuchte ein Stück Eisen, welches vierundzwanzig Stunden hindurch im Ofen gewesen war, und fand es bedeckt mit einer 3<sup>mm</sup> starken Kruste, welche beim Bruche sich als aus zwei bestimmt verschiedenen Lagen bestehend darstellte. Die innere war dunkelfarbig, blasig, ohne grossen Glanz und schwach magnetisch; die äussere zeigte an ihrer Oberfläche eine schwache Schicht Oxyd, welches dort eine rothe Färbung hervorrief, war im Bruche dicht, glänzend und von eisengrauer Farbe, dabei hart, zähe und mehr magnetisch als die innere Lage. Diese beiden Lagen sind getrennt von Mosander analysirt worden und ergaben die folgende Zusammensetzung nach Procenten:

	Innere Lage	Äussere Lage
Eisenoxydul . . . .	72,92	64,23
Eisenoxyd . . . .	27,08	35,77.

Bei einer ferneren Trennung der äusseren Lage in einen äusseren

<sup>1)</sup> Liebig u. Wöhler. Berzelius, Tr. 2, p. 672.

und inneren Theil fand Mosander, dass das Verhältniss des Eisenoxyds von aussen nach innen abnahm; während die ganze innere Lage durch und durch gleichartig war, und ihre Zusammensetzung der Formel:  $6\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entsprach <sup>1)</sup>.

Die folgenden Experimente über die Bildung von Hammerschlag sind in dem Laboratorium des Verfassers von Smith ausgeführt worden. Das Eisen, welches zu den Versuchen angewendet wurde, bestand in einem Stück eines schmiedeeisernen Stabes von 1 Zoll Quadrat im Querschnitt und  $4\frac{1}{2}$  Zoll Länge, ferner in sechs Stücken flachen Bandeisens, von  $4\frac{1}{2}$  Zoll Länge,  $1\frac{1}{8}$  Zoll Breite und  $\frac{1}{16}$  Zoll Dicke <sup>2)</sup>, welche aufeinander gehäuft, aber durch der Quere nach dazwischen gelegte Stücke starken Eisendrahtes von einander getrennt gehalten wurden. Das Ganze legte man auf einen feuerfesten Ziegel und erhitzte es in der Muffel, indem man die Temperatur langsam von Kirschrothgluth bis zu heller Rothgluth steigen liess. Nach zwei und einer halben Stunde wurde eines der Stücke Bandeisens herausgenommen und nach der Abkühlung geprüft. Der gebildete Hammerschlag liess sich leicht von der Oberfläche des Eisens trennen und zeigte sich als aus drei Schichten bestehend:

1) Aeusserer Schicht. — Farbe röthlich grau-schwarz; Glanz matt, an manchen Stellen schwach metallisch; spröde; sehr dünn, an einzelnen Stellen durch Blasen gehoben; nicht vom Magnet angezogen; fein gepulvert von purpurroth-brauner Farbe.

2) Mittlere Schicht. — Farbe grau-schwarz; Glanz metallisch; Bruch hell und fasrig-krystallinisch; die Fasern gingen rechtwinklig zu der Oberfläche; stark vom Magneten angezogen; Pulver schwarz; Dicke circa  $\frac{1}{32}$  Zoll; diese Schicht bildete den Haupttheil des Hammerschlags.

3) Innere Schicht. — Sie haftete an der Oberfläche des Eisens und bildete eine dünne, schwarze, krystallinische Lage, welche mit zahlreichen sehr kleinen octaëdrischen Krystallen bedeckt war. Durch Biegen liess sie sich leicht vom Eisen trennen, wobei sich auch herausstellte, dass die Oberfläche des Eisens selbst an manchen Stellen mit solchen kleinen Krystallen bedeckt war; das Pulver war schwarz und wurde vom Magneten angezogen, indessen schwächer als das der mittleren Schicht.

Die drei Schichten wurden sorgfältig von einander getrennt und ergaben folgende procentische Zusammensetzung:

<sup>1)</sup> Berzelius, Tr. 2, p. 674.

<sup>2)</sup> 1 engl. Zoll verhält sich zum preussischen oder rheinländischen wie der entsprechende Fuss, d. h. wie 971 : 1000. Es konnten daher ohne grossen Irrthum für die meisten Angaben in der Uebersetzung die Zahlen des Originals beibehalten werden.

# Hammerschlag.

29

	I. Äussere Schicht	II. Mittlere Schicht	III. Innere Schicht
Eisenoxydul . . .	1,20	59,49	73,81
Eisenoxyd . . .	98,80	40,51	26,19
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00
Eisen in Proc. . .	70,09	74,64	75,74
Formel . . . . .	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 10\text{FeO}$ oder $3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 7\text{FeO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{FeO}$ oder $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 5\text{FeO}$

Das Experiment wurde fortgesetzt, die Hitze der Muffel von heller Rothgluth bis zu gelblicher Weissgluth gesteigert, nach Verlauf von zwei Stunden ein zweites Stück Bandeisen herausgenommen und dessen Hammerschlag wie beim ersten geprüft. Man fand gleichfalls drei Schichten, welche bezüglich der physikalischen und äussern Charaktere den soeben beschriebenen glichen. Es wurde nur die äussere und mittlere Schicht analysirt und das folgende Resultat erhalten:

	I. Äussere Schicht	II. Mittlere Schicht
Eisenoxydul . . . .	0,69	52,01
Eisenoxyd . . . . .	98,63	47,67
	<hr/> 99,32	<hr/> 99,68
Eisen in Proc. . . .	69,58	72,39
Formel . . . . .	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 5\text{FeO}$ oder $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{FeO}$

Man liess hierauf den Ofen abkühlen und nahm erst am folgenden Morgen die zurückbleibenden Eisenstücke aus der Muffel. Die innere Schicht Hammerschlag, welche von einem der Bandeisenstücke getrennt wurde, hatte folgende Zusammensetzung:

Eisenoxydul . . . .	53,23
Eisenoxyd . . . . .	46,77
	<hr/> 100,00
Eisen in Proc. . . .	74,14
Formel . . . . .	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 5\text{FeO}$ oder $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{FeO}$

Der Hammerschlag an dem Quadrateisenstabe hatte ähnliche äussere Charaktere wie der vorher beschriebene an den Bandeisenstücken, und war grösstentheils aus drei Schichten zusammengesetzt, deren äussere und mittlere folgende Zusammensetzung ergaben:



**Eisensäure** (*Ferric acid*),  $\text{FeO}_3$ <sup>1)</sup>. Frémy, Denham Smith und H. Rose haben die Eisensäure untersucht und stimmen bezüglich der Zusammensetzung überein. Man kennt sie nicht für sich allein. Ihre Salze sind durch eine intensiv-purpurrothe Farbe charakterisirt. Eisensaures Kali ist in Wasser sehr löslich und ertheilt demselben eine schöne violett-rothe Färbung. Durch einen Ueberschuss an Kali wird es zersetzt und zwar mit schwarzer Farbe. Die Lösung dieses Salzes zersetzt sich freiwillig unter Sauerstoffentwicklung, während sich Eisenoxyd niederschlägt und Kali frei wird; bei der Erhitzung bis zum Sieden erfolgt diese Zersetzung sofort. Die Gegenwart fein vertheilter, feingeschwemmter Materien, z. B. Eisenoxyds, beschleunigt die Zersetzung, es gleichen sauerstoffhaltiges Wasser. Eigenthümlich ist nach Frémy die Eigenschaft von unterchlorigsauren Salzen, das eisensaure Kali zersetzen zu machen, und zwar dermaassen, dass sich eine Lösung dieses Salzes, wenn sie mit einem unterchlorigsauren Alkali gemischt ist, nur sehr langsam zersetzt. Chlor im Ueberschuss zersetzt eisensaures Kali, ebenso Ammoniak, welches Stickstoff entwickelt und Eisenoxyd niederschlägt. Alle starken Säuren zersetzen es und zerlegen die Eisensäure sofort in Sauerstoff und Eisenoxyd. Wenn man Salzsäure zu eisensaurem Kali setzt, so wird Chlor und Eisenoxyd gebildet. Organische Stoffe zersetzen das Salz, so dass eine Lösung des letzteren nicht durch Papier filtrirt werden kann.

Die Darstellung von eisensaurem Kali geschieht auf folgende Weise: in hessischer Tiegel, welcher 5 Grm. reine Eisenfeilspäähne enthält, wird Rothglühend gemacht und hierauf werden 10 Grm. gepulverten (vorher geschmolzenen) Salpeters eingetragen; sofort beginnt eine lebhafte Reaction; und da durch Verpuffung ein Theil der Masse umhergeschleudert wird, ist Vorsicht nöthig. Man bedeckt den Tiegel und lässt ihn abkühlen. Es wird so eine violett-rothe Masse gewonnen, welche einen grossen, leicht zu erkennenden Gehalt an eisensaurem Kali besitzt. Diese Methode wird von Frémy empfohlen, welcher auf die Nothwendigkeit hinweist, genau den von ihm vorgeschriebenen Angaben zu folgen. Denham Smith<sup>2)</sup> empfiehlt den folgenden Weg, welchen er stets mit Erfolg eingeschlagen haben will: „Man wasche das käufliche *Ferri sesquioxidum*“<sup>3)</sup> mit kochendem Wasser, bis es frei von schwefelsaurem Natron ist, trockne und lüthe es bei einer schwachen Rothgluth; dies giebt ein sehr reines Eisenoxyd in einem Zustande feinsten Vertheilung. Ein Theil davon werde mit vier Theilen getrockneten auf's Feinste gepulverten Salpeters innig gemischt, die Mischung in einen Tiegel von doppeltem Fassungsraum gebracht, letzterer

<sup>1)</sup> Recherches sur les Acides métalliques. Par M. Ed. Frémy. Ann. de Chim. de Phys. 1844. 12, p. 364, eine Arbeit, die im Folgenden vielfach, zum Theil örtlich, benutzt ist.

<sup>2)</sup> Phil. Mag. 1848. 28, p. 219.

<sup>3)</sup> Wohl das frühere *Ferrum oxydatum rubrum* unserer Officinen.

mit gutschliessendem Deckel versehen, verschmiert bis auf ein paar kleine Oeffnungen zum Entweichen der Gase und dann bei voller Rothgluth etwa eine Stunde geglüht, wenn man sechs bis acht Unzen darstellen will. Was die Zeitdauer des Glühens betrifft, so hängt diese von der Quantität ab, die man zu erzeugen beabsichtigt; die Höhe der Temperatur aber darf niemals über helle Rothgluth steigen. Das Präparat, falls seine Darstellung gelungen, erscheint als dunkelröthlichbraune poröse Masse, die schnell an der Luft zerfliesst, so dass es zweckmässig ist, dieselbe noch im warmen Zustande zu pulvern und sofort in wohl zu verschliessende Flaschen zu füllen, um es für längere Zeit zum Gebrauche aufbewahren zu können.“

Zur Lösung wird eiskaltes Wasser empfohlen. Eisensaures Kali, welches durch Reaction von Salpeter auf Eisen dargestellt wird, ist nach Frémy niemals frei von Kaliumhyperoxyd, welches sofort bei der Behandlung mit Wasser die Masse zersetzt. Eisensaures Kali wird auch gebildet durch lange andauernde Erhitzung einer Mischung von Kali und Eisenoxyd in einem Luft- oder besser Sauerstoffstrom, ferner durch Erhitzen einer Mischung von Kaliumhyperoxyd und Eisenoxyd in einem Eisentiegel zur Rothgluth, oder durch Glühen einer Mischung von Eisenoxyd, Salpeter und Kali gleichfalls in einem Eisentiegel. Man kann es aber auch auf nassem Wege bereiten, indem man Chlorgas nicht zu schnell durch eine starke Kalilösung strömen lässt, in welcher Eisenoxydhydrat aufgeschwemmt ist. Man fügt zweckmässiger Weise von Zeit zu Zeit Kalistückchen hinzu, da sich das eisensaure Salz nur in sehr alkalischen Lösungen bildet. Die Flüssigkeit wird warm und es entwickelt sich eine beträchtliche Menge Sauerstoffgas. — Eisensaures Kali ist endlich auch von Poggendorf in mikroskopischen Krystallen auf galvanischem Wege dargestellt worden, und zwar auf einer Gusseisenplatte, welche in eine Lösung von einem Theil Kali und vier Theilen Wasser eingetaucht wird und den positiven Pol einer aus sechs Elementen bestehenden Grove'schen Batterie bildet, deren negativer Pol in einer Platinplatte besteht. Das Platin befindet sich in einem porösen Cylinder, welcher mit Kalilösung gefüllt ist und welcher von der zuerst erwähnten Lösung umgeben wird. Auf diese Weise kann man auch eisensaures Natron leicht herstellen, was nicht auf trockenem Wege gelingt; dies wird nicht durch Ueberschuss an Natron niedergeschlagen. Seine Lösung ist roth und gleicht fast genau der des eisensauren Kalis. Eisensauren Baryt schlägt man durch Zusatz von salpetersaurem Baryt oder Chlorbarium aus einer Lösung von eisensaurem Kali nieder. Er hat eine schön-purpurrothe Farbe, ist unlöslich in Wasser und weit beständiger als die löslichen eisensauren Salze. Man kann ihn einige Zeit lang in Wasser kochen, ohne dass er sich zersetzt. Organische Substanzen wirken nur wenig auf ihn ein, so dass er selbst auf einem Papierfilter ausgewaschen werden kann. Starke Säuren zerstören ihn, indem sie unter Bildung von Eisen- und Barytsalz Sauerstoff frei machen. Verdünnte Essigsäure löst ihn zu einer schön-rothen Flüssigkeit, deren Farbe bei Erhitzung

erschwindet, indem sich essigsaures Eisenoxyd bildet und Sauerstoff freier wird.

Eisensaures Kali giebt keinen Niederschlag mit Strontian, Kalk oder Magnesia-Salzen. Es wird durch Salze mit metallischer Basis zersetzt, wenn dieselben einer höheren Oxydation fähig sind, z. B. Mangan, Nickel, wobei die sauerstoffreicheren Oxyde dieser Metalle niederfallen. Denham erhielt smaragdgrüne Lösungen von Kali- und Natronsalzen, in welchen er das Eisen auf einer niedrigeren Oxydationsstufe als in der Eisensäure stehend, annahm. Ein geringeres Verhältniss (etwa die Hälfte) von salpetersaurem Kali erschien günstig für die Darstellung der grünen Masse, welche weit beständiger war, als die entsprechenden Eisensäuren, und unzersetzt blieben, wenn die letzteren bereits durch Kochen zerstört waren.

Frémy erkannte zuerst deutlich die Zusammensetzung der Eisensäure, obgleich es schon lange vorher bekannt war, dass das Product der Einwirkung von Salpeter auf Eisen bei Rothgluth dem Wasser eine tiefviolette Farbe ertheilte. Stahl soll diese Thatsache zuerst bemerkt haben <sup>1)</sup>. In der ausgezeichneten Uebersetzung des guten alten deutschen Werks über Chemie von Neumann durch Dr. Lewis findet sich folgende Note des Uebersetzers:

„Eisen mit Salpeter: Ein Theil des Eisens wird auf diese Weise in Wasser löslich gemacht, zugleich mit dem alkalischen Salz. Wenn man eine Mischung von gleichen Theilen von Eisenfeilspähen und Salpeter in einen stark erhitzten Tiegel bringt und nach erfolgter Detonation in Wasser wirft, wird die Lösung violett bis purpur-blau gefärbt. Diese Lösung ist indessen nicht beständig. Obgleich sie zuerst durch ein Filtrum geht ohne Ausscheidung von Eisen, so fällt doch das Metall nach Verlauf von wenigen Stunden zu Boden als ziegelrothes Pulver. Es ist recht merkwürdig, dass flüchtige Alkalien das Eisen aus dieser Lösung fixer Alkalien sofort niederschlagen <sup>2)</sup>.“

## Eisen und Wasser.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Wasser, falls die Luft ausgeschlossen ist, nicht auf Eisen, selbst nicht auf äusserst fein vertheiltes; indessen zersetzt das pulverförmige Metall das Wasser schon bei einer Temperatur weit unter 100° C. Hierauf bezügliche Experimente sind im Laboratorium des Verfassers von Dick angestellt worden. Man fand, dass bei Anwendung von Eisen, welches aus Oxyd mittelst

<sup>1)</sup> Gmelin, Handb. 5, S. 265.

<sup>2)</sup> The Chemical Works of Caspar Neumann, M. D., Professor of Chemistry: Berlin, F. R. S., etc. Abridged and methodized, with large additions, containing the latest discoveries and improvements made in Chemistry and the arts depending thereon. By William Lewis, M. B., F. R. S. London 1749, 4to. p. 73.

Percy, Metallurgie. II.

offe, selbst in geringen Mengen, z. B. Schwefelwasserstoff, Chlor, Chlorsauerstoff- und Essigsäure befördert das Rosten in feuchter Luft, selbst wenn kein flüssiges Wasser in Berührung mit der Oberfläche des Metalls kommt, wogegen Kohlensäure in geringer Menge und Ammoniak keinen Einfluss in dieser Beziehung haben sollen<sup>1)</sup>. Man behauptet, dass Eisenrost, welcher aus Eisenoxydhydrat besteht, stets Ammoniak enthält, und erklärt dies aus der Zersetzung des Wassers in Folge des Contacts von Wasserstoff und metallischem Eisen, indem sich der Sauerstoff mit letzterem verbindet, der Wasserstoff dagegen, wenigstens theilweise, sich im Entstehen mit Stickstoff der Luft vereinigt. Aber wenn Eisenoxydhydrat irgend eine besondere Kraft besäße Ammoniak zurückzuhalten, oder, wie Berzelius meint, sich mit demselben zu verbinden, so müsste doch wenigstens, um die Bildung dieses Alkalis in der angegebenen Art zu erklären, erst gezeigt werden, dass Eisenrost das Ammoniak nicht aus der Luft absorbt hat, welche ja stets davon enthält. Wenn man Eisen bis zu einiger Tiefe in Wasser eintaucht, dessen Oberfläche der Luft ausgesetzt ist, so bildet sich schwarzes Eisenoxydoxydulhydrat; weil, nach Wöhler, der atmosphärische Sauerstoff in diesem Falle nur langsam durch das Medium des Wassers das Metall erreicht, und das ebenfalls langsam sich bildende Eisenoxydhydrat das Eisen zur Wasserzersetzung und zur Bildung von Eisenoxydul anlasst, welches letztere sich mit dem Eisenoxyd vereinigt. Dies mag eine Erklärung genannt werden, obwohl es wenig mehr, als eine Darlegung der Thatsachen zu sein scheint. Man hat gefunden, dass wässrige Lösungen von Kali, Natron und Ammoniak Eisen vor Rost schützen, wenn sie nicht verdünnt sind. Payen giebt an, dass ein Volumentheil bei 22° C. mit Eisenoxydul gesättigten Wassers genüge, um jene schützende Eigenschaft auf 100 Volumentheile Wasser zu übertragen, und ebenso 1 Volumentheil einer mit kohlensaurem Natron gesättigten Lösung für 54 Volumentheile Wasser reiche. Aber das Kali verliert seine schützende Kraft, wenn es in Bicarbonat umgewandelt wird. Nach Hall soll Wasser, welches nicht mehr  $\frac{1}{5}$  seines Volumens an Kalkwasser enthält, Eisen vor Rost schützen<sup>2)</sup>. Hall giebt an, dass bei Abwesenheit atmosphärischer Luft, in Wasser gelöste Kohlensäure Eisen unter Wasserstoffentwicklung auflöst. Kohlensaures Eisenoxydul bildet sich und bleibt in Lösung bei Ueberschuss von Kohlensäure; wenn aber letzterer entfernt wird, so fällt es nieder und verwandelt sich bei Zutritt der Luft allmählig in Eisenoxydhydrat<sup>3)</sup>.

C. von Hauer fand, dass wenn man einen Strom Kohlensäure mehrere Stunden lang unter gewöhnlichem Luftdruck durch Wasser leitet, welchem sich fein vertheiltes Eisen, wie man es durch Erhitzen von kohlensaurem Eisenoxydul zur Rothgluth oder durch Reduction von Eisenoxyd mittelst Wasserstoff erhält, aufgeschwemmt befindet, eine Lösung

<sup>1)</sup> Bonsdorff, Répertoire de Chimie, 4, p. 171. Aus den Annal. d. Chimie.

<sup>2)</sup> Gmelin, Handb. 5, S. 185.

<sup>3)</sup> Golfier-Besseyre, L. u. K. Jahresber. 1851, S. 358.

Die Verbindungen von Schwefel und Eisen. Die folgenden Experimente sind in dem Laboratorium des Verfassers mit Rücksicht auf die Bildung von Schwefeleisen auf dem nassen Wege angestellt worden. Es ist hierbei zu bemerken, dass die Mischungen in Glasröhren her-  
verschlossen und erst nach geraumer Zeit analysirt wurden.

Die Eisenplättchen, welche in eine Lösung von Mehrfach-Schwefel-Kalium eingetaucht worden waren, wurden mit Wasser ausgewaschen und in Chlorwasserstoff aufgelöst, ohne dass sich mehr als eine Spur von Schwefelwasserstoffgas entwickelte.

Ein Streifen reinen Eisenblechs wurde in eine Lösung von Mehrfach-Schwefel-Kalium (am 11. Februar 1853) geworfen und die Mündung der Röhre mit einer Gummiplatte luftdicht verschlossen. Im Januar 1863 wurde die Flasche geöffnet und man fand folgende Veränderungen: Blassgelbe durchscheinende Schwefelkrystalle hatten sich am Boden der Röhre abgesetzt. Das Eisen zeigte einen Ueberzug von einer äusserlich matten, warzigen Substanz; als man es bog, fand sich, dass diese Substanz durch und durch, bis auf einen dünnen Streifen im Innern zerfressen in eine dichte, schwach metallisch glänzende, bronzefarbige, vom Eisen nicht angezogene Schwefelverbindung umgewandelt war. Die äusserliche Haut wurde sorgsam entfernt, die Schwefelverbindung schnell mit Wasser abgewaschen, zwischen Fliesspapier getrocknet und dann analysirt (nach Smith). Ihr Pulver war schwarz, änderte aber nach und nach seine Farbe zu Braun um, wenn es in einem geschlossenen Glasrohre aufbewahrt wurde. Kaltes Wasser äusserte nur geringen Einfluss darauf, wässrige Salzsäure zog schnell Schwefel-Alkali aus. Sie wurde von Chlorwasserstoff unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas und Ausgasung einer geringen Menge Schwefel zersetzt. Getrocknet bei etwa 100° C. verlor sie 5,00 Proc. Wasser, ohne dass sich das Pulver zu ändern. Die Verbindung enthielt:

		Berechnet:	
		Nach dem Trocknen bei	
	I.	II.	110° C.
Eisen . . . .	52,68	52,60	55,41
Schwefel . . .	29,90	—	31,48.

Angenommen, das Eisen und der Schwefel wären in der Verbindung eines einfachen Sulfids oder als Einfach-Schwefeleisen ( $\text{FeS}$ ) vorhanden, so würden 100 Theile Eisen 31,64 Schwefel erfordern. Man fand auch die Gegenwart von Kali. Wegen der geringen Menge der gesammelten Substanz aber keine weiteren Versuche angestellt werden, und da sich durch Erhitzen von gepulvertem und geschmolzenem Schwefeleisen in einer Lösung von Kali Schwefelkalium bildet, so ist es fraglich, in welcher Form das Kali hier existirte.

Ein blanker Eisenstreifen war ferner in eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron ( $\text{NaO}, \text{S}_2\text{O}_3$ ) gelegt und ganz schwarz geworden. Chlorwasserstoffsäure löste den schwarzen Ueberzug unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, ein Beweis, dass Schwefeleisen gebildet worden war. Dagegen hatte Eisenoxyd in der Form von Rotheisenstein, sowohl als grobes, wie als feines Pulver keine Veränderung erlitten.

**Achtel-Schwefeleisen,  $\text{Fe}_8\text{S}$ .** — Diese niedrige Schwefelverbindung des Eisens beschreibt Arfvedson als ein schwärzlich graues Pulver, welches gegen eine harte Substanz gerieben einen grauen metallischen Strich zeigt. Es enthält 6,67 Proc. Schwefel. Das Gas, welches sich unter der Einwirkung verdünnter Säuren daraus entwickelt, besteht aus 7 Raumtheilen Wasserstoff auf 1 Schwefelwasserstoff. Man stellt es dar, indem man Wasserstoff über basisch-schwefelsaures Eisenoxyd ( $2\text{Fe}, \text{O}_3, \text{SO}_3$ ) bei Rothgluth leitet; Wasser, schweflige Säure und eine bedeutende Menge Schwefelwasserstoff entweichen hierbei; ferner wird sich auch Schwefel bilden in Folge gegenseitiger Einwirkung der beiden letztgenannten Producte.

**Halbschwefeleisen (Eisensubsulfuret, *Disulphide of iron*) —  $\text{Fe}_2\text{S}$**  — wurde gleichfalls von Arfvedson entdeckt. Seine äusseren Charaktere gleichen vollständig denen des Achtel-Schwefeleisens, und es wird auf dieselbe Weise dargestellt, indem man nur statt des basisch-schwefelsauren Eisenoxyds wasserfreies schwefelsaures Eisenoxydul nimmt. Es wird stark vom Magneten angezogen. Es löst sich in verdünnten Säuren unter Wasserstoff- und Schwefelwasserstoffgas-Entwicklung zu gleichen Raumtheilen. Sowohl diese als die vorher beschriebene Schwefelverbindung verwandeln sich bei Erhitzung zur Rothgluth in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas in eine höhere Schwefungsstufe von der Zusammensetzung des in der Natur vorkommenden Magnetkieses.

**Einfach-Schwefeleisen (Eisensulfuret, *Protosulphide of iron*),  $\text{FeS}$ .** — Diese Verbindung erzeugt sich durch Erhitzen von Eisen mit Schwefel. Man kann sie im Grossen darstellen, indem man dünne Schmiedeeisen-Abfälle in Tiegeln zur Rothgluth erhitzt und von Zeit zu Zeit Schwefel hineinwirft, wobei man die Luft so viel wie möglich absperren muss. Die Abgänge, welche z. B. in Birmingham in grosser Menge von den Knopf-Fabrikanten erzeugt werden, eignen sich vorzüglich und werden auch in ausgedehntem Maassstabe zu diesem Zwecke verwendet. Es ist indessen nicht leicht, auf diese Weise ein bestimmt zusammengesetztes Einfach-Schwefeleisen darzustellen, selbst nicht bei wiederholtem Schmelzen mit Schwefel. Die entstandene Schwefelverbindung kann nämlich einen Ueberschuss an Eisen enthalten und dann, bei Einwirkung verdünnter Säuren, neben Schwefelwasserstoff freies Wasserstoffgas entwickeln. Um einen solchen Ueberschuss zu verhindern, empfiehlt man, die Temperatur, bei welcher der Process aus-

geführt wird, so zu leiten, dass sie niedriger ist, als nöthig, um das Schwefeleisen nach seiner Bildung zu schmelzen. In diesem Falle muss man Band- oder Blech-Eisen von einiger Stärke anwenden, damit, nach der Abkühlung, durch Hin- und Herbiegen das dem Metall anhängende Schwefeleisen losgelöst werden kann. Hat man im Gegentheil Ueberschuss an Schwefel, so erhält man ein Schwefeleisen, welches bei der Lösung in verdünnten Säuren einen Rückstand von Schwefel lässt <sup>1)</sup>.

Einfach-Schwefeleisen, welches in dem Laboratorium des Verfassers von Hochstätter nach Berzelius's Vorschriften dargestellt wurde, enthielt 60,63 Proc. Eisen, d. h. 3 Proc. weniger als die richtige chemische Verbindung  $\text{FeS}$ ; das Pulver wurde schwach vom Magneten angezogen, wogegen ein von Weston in der gewöhnlichen Weise dargestelltes, 70,1 Proc. Eisen, d. h. 6,5 Proc. zu viel enthielt; das Pulver dieses letzteren wurde nicht vom Magneten angezogen. Hochstätter stellte Schwefeleisen mit 62,32 Proc. Eisen dadurch dar, dass er Schwefel auf dünnes Reifeisen, welches in einem Tiegel zur hellen Rothgluth erhitzt worden war, tropfte, das Product in demselben Gefässe erkalten liess, es hierauf pulverte, das Pulver mit Ueberschuss an Schwefel abermals schmolz und im Tiegel abkühlen liess, worauf die so erhaltene Substanz zum zweiten Male in ähnlicher Weise behandelt wurde.

Anmerk. d. Bearb. Nach Rammelsberg <sup>2)</sup> ist das auf gewöhnliche Weise durch Werfen von Schwefel zu glühendem Eisen gebildete Schwefeleisen eine Mischung von Eisensulfuret mit kleinen Mengen Eisen oder einer niederen Schwefelungsstufe. Es wurde das erhaltene Product mit überschüssigem Schwefel im verschlossenen Tiegel einige Stunden heftig geglüht und lieferte ein Product von der Farbe des Magnetkieses, einem specifischen Gewichte von 4,790 und ergab genau die Zusammensetzung des Einfach-Schwefeleisens. Bei geringerer Erhitzung erhält man eine höhere Schwefelungsstufe, nämlich:  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ .

Einfach-Schwefeleisen bleibt zurück, wenn Zweifach-Schwefeleisen ( $\text{FeS}_2$ ) in einem bedeckten Tiegel einer starken Rothgluth ausgesetzt wird, indem dann die Hälfte des Schwefels fortgetrieben wird.

Anmerk. d. Bearb. Dies ist nach Rammelsberg <sup>3)</sup> nicht richtig, sondern Schwefelkies gab nach seinen Versuchen im verschlossenen Tiegel für sich oder in Kohlensäure geglüht einen dem Magnetkies entsprechenden Rückstand, in keinem Falle Einfach-Schwefeleisen.

Man kann das Einfach-Schwefeleisen auch darstellen, wenn man das in der Natur vorkommende Zweifach-Schwefeleisen mit metallischem Eisen in den richtigen Verhältnissen erhitzt, und diese Darstellungsweise empfiehlt sich als die billigste für solches Schwefeleisen, das nur zur Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, behufs Fällung gewisser Metalle aus ihren Lösungen, benutzt werden soll. Hierfür wird Schwefelwasserstoffgas nämlich

<sup>1)</sup> Berzelius, Tr. 2, p. 680. — <sup>2)</sup> Poggend. Annal. 121, S. 341. —

<sup>3)</sup> Poggend. Annal. 121, S. 351.

in grossen Mengen bei metallurgischen Processen gebraucht, und da die Gegenwart freien Wasserstoffs diese Wirkung nicht beeinträchtigt, so kommt es nicht darauf an, ob das zur Gasentwicklung benutzte Schwefeleisen eine ganz bestimmte chemische Zusammensetzung hat oder nicht.

Das auf trockenem Wege dargestellte Einfach-Schwefeleisen ist sehr spröde, von unebenem Bruche, grobkörnig und nicht krystallinisch, von dunkeler Bronze-Farbe, geringem metallischem Glanz und wird vom Magneten nicht angezogen. Es schmilzt bei Rothgluth und ist dann sehr flüssig, ohne aber, wie Bleiglanz, die Wandungen der Thontiegel zu zerfressen. Es ist selbst in den höchsten Hitzegraden beständig und unzersetzbar bei Ausschluss der Luft. In trockener Luft unterliegt es keiner Veränderung, aber in feuchter Luft absorbirt es Sauerstoff unter bedeutender Hitzeentwicklung und ändert sich nach und nach in schwefelsaures Eisenoxydul um. Es löst sich leicht in verdünnten Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas.

Einfach-Schwefeleisen wird als ein schwarzer, amorpher, flockiger Niederschlag aus neutralen wässerigen Lösungen von Eisenoxydulsalzen durch Schwefelammonium und Einfach-Schwefel-Kalium oder Natrium gefällt. Es löst sich nicht wieder im Ueberschuss des Fällungsmittels; unter gewissen Bedingungen indessen bildet sich eine tief grüne, durchsichtige Flüssigkeit, welche, wenn sie kurze Zeit steht, ihre grüne Farbe verliert und schwarze Flocken von Einfach-Schwefeleisen absetzt. So geht z. B., bei der Darstellung des künstlichen Ultramarins, wenn man das Product, welches zuerst durch Erhitzung von Kaolin mit Soda und Schwefel erhalten wird, auf dem Filtrum auswäscht, eine tief grüne, klare Lösung durch, welche bald nachher die braungelbe Färbung annimmt, die charakteristisch ist für eine Lösung eines Schwefelalkalis von grösserem Schwefelgehalt, als der einfachen Schwefelverbindung entspricht. Bunsen macht auf den Umstand in seiner ausgezeichneten Schrift über die pseudovulkanischen Erscheinungen auf Island besonders aufmerksam: „Niemand,“ sagt er, „welcher mit analytischen Forschungen Bescheid weiss, kann unbekannt sein mit der Thatsache, dass Mehrfach-Schwefel-Alkalien geringe Spuren Einfach-Schwefeleisen mit grüner Farbe auflösen und es unter besonderen Umständen wieder absetzen <sup>1)</sup>.“ H. Rose hat angenommen, diese grüne Lösung enthalte ein Schwefeleisen von weit höherer Schwefelungsstufe als Einfach-Schwefeleisen. Vielleicht trägt diese Lösungsfähigkeit dazu bei, eines Tages das Vorkommen von Gold im Zustande feinsten Vertheilung in gewissen Arten von Schwefelkies zu erklären, welche sich wahrcheinlich aus einer Lösung abgesetzt haben; denn Schwefelgold ist bekanntlich eine starke Sulpho-Säure, welche lösliche Salze mit Schwefelalkalien bildet. Man beschreibt das niedergeschlagene Einfach-Schwefeleisen als Hydrat, aber es dürfte die Existenz eines solchen, als einer bestimmten chemischen Verbindung, noch nicht festgestellt sein. Dieselbe Art Schwefeleisen wird gebildet

<sup>1)</sup> Chemical Memoirs and Reports. Cavendish Society. 1848, p. 341.



nach Einwirkung von Schwefelwasserstoffwasser oder wässerigen Lösungen von Mehrfach-Schwefelalkalien auf metallisches Eisen, oder durch Mischung von Eisenfeilspähnen, Schwefel und Wasser. Die alten sogenannten künstlichen Vulkane von Lemery wurden dadurch hergestellt, dass man grosse Quantitäten solcher Mischungen in geringer Tiefe unter der Oberfläche der Erde grub. Nach Verlauf einiger Stunden soll die Masse glühend werden. Ein Gemisch von Eisenfeilspähnen und Schwefel, welches mit Wasser angefeuchtet ist, absorbirt Sauerstoff mit grosser Schnelligkeit, indem sich schwefelsaures Eisenoxydul bildet. Eine solche Mischung brauchte noch eine halbe bei seinen Versuchen über die Zusammensetzung der Atmosphäre.

Das vorliegende Einfach-Schwefeleisen bildet sich ferner durch Behandlung von organischen Substanzen, wie Blättern u. s. w. mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul. Es oxydirt sich schnell an der Luft unter Bildung von Eisenoxydhydrat, Wasser und etwas Schwefelsäure, während Schwefel frei wird. Die Reaction ist so energisch und mit so bedeutender Hitzeentwicklung verbunden, dass bei beträchtlicher Menge Entzündung eintreten kann. Es löst sich, wie sich leicht voraussehen lässt, weit lebhafter in verdünnten Säuren, wie das auf trockenem Wege dargestellte Schwefeleisen. Es zersetzt die Salze von Kadmium, Blei, Kupfer und Silber, indem es diese Metalle in Schwefelverbindungen umsetzt <sup>1)</sup>.

Wenn man Einfach-Schwefeleisen mit metallischem Eisen stark erhitzt, so entstehen gut geschmolzene, offenbar homogene Producte, im Gegensatz zu dem, was man aus den Resultaten analoger Experimente mit Halb-Schwefelkupfer und metallischem Kupfer schliessen sollte. Es wurde z. B. Schwefeleisen durch Erhitzung von dünnem Eisenblech und Schwefel dargestellt; die erhaltene Verbindung wurde nicht im Geringsten vom Magneten angezogen und hatte genau das Ansehen des Einfach-Schwefeleisens, obwohl es nur 29,9 Proc. statt 36,36 Proc. Schwefel enthält, so dass seine Zusammensetzung der Formel  $\text{Fe}_2\text{S} + 2\text{FeS}$  entspricht. Die folgenden Experimente wurden in der Weise angestellt, dass man feinen, in kurze Stücke zerschnittenen Eisendraht unter Spiegelglas in einem Thontiegel mit diesem Schwefeleisen zusammenschmolz:

- |                                       |             |
|---------------------------------------|-------------|
| 1. Eisendraht . . . . .               | 1920 Grains |
| Schwefeleisen, als Pulver, 29,9 Proc. |             |
| Schwefel enthaltend . . . . .         | 960 „       |

Das Product war gut geschmolzen, mit etwas schwarzer, glasiger Schlacke am oberen Theile versehen, sehr krystallinisch und durch und durch homogen; der Gewichtsverlust betrug 80 Grains. Hätte kein Verlust stattgefunden, so würde der Schwefelgehalt 9,96 Proc. betragen haben.

- |                                    |             |
|------------------------------------|-------------|
| 2. Eisendraht . . . . .            | 1440 Grains |
| Schwefeleisen (wie bei 1.) . . . . | 1440 „      |

<sup>1)</sup> Anthon. Gmelin, Handb. 5, S. 230.

Das Product war gut geschmolzen, mit schwarzer Schlacke bedeckt und ungefähr so krystallinisch wie das vorhergehende; der Gewichtsverlust betrug 100 Grains. Hätte kein Verlust stattgefunden, so würde der Schwefelgehalt 14,95 Proc. betragen haben. Nirgends zeigte sich auch nur eine Andeutung von Trennung in zwei Schichten. Hiernach scheint Schwefeleisen sich in sehr verschiedenen Verhältnissen in Eisen aufzulösen.

**Einfach-Schwefeleisen und Wasserstoff bei hoher Temperatur.** — Wenn Einfach-Schwefeleisen in Wasserstoff erhitzt wird, so zeigt sich keine Zersetzung.

**Einfach-Schwefeleisen und Wasserdampf bei hoher Temperatur.** Wird Einfach-Schwefeleisen in einem Dampfstrome zur Rothgluth erhitzt, so wird es weit heftiger zersetzt als Halb-Schwefelkupfer; Wasserstoff in grossen Mengen und Schwefelwasserstoff werden frei und eine schwarze Substanz bleibt zurück, welche zum Theil vom Magneten angezogen wird. Regnault fand, dass bei der Behandlung von 4 Grm. in einer Glasröhre während dreier Stunden nur die Hälfte Schwefel entfernt werden konnte. Der freie Wasserstoff rührt von der Zersetzung des Wassers durch das im ersten Stadium der Reaction gebildete Eisenoxydul<sup>1)</sup>.

**Einfach-Schwefeleisen und Kohlenstoff in der Hitze.** — Wird Einfach-Schwefeleisen in Berührung mit Holzkohle sehr stark erhitzt, so trennt sich ein Theil Schwefel von demselben, welcher wahrscheinlich als Schwefelkohlenstoff entweicht<sup>2)</sup>. Die folgenden Versuche bezüglich dieses Gegenstandes sind von Hochstätter im Laboratorium des Verfassers gemacht worden. Das Einfach-Schwefeleisen, welches benutzt wurde, war dasselbe wie das Seite 39 beschriebene und enthielt 60,63 Proc. Eisen, d. h. 3 Proc. weniger als  $\text{FeS}$ . 250 Grains dieses Schwefeleisens wurden unter einer Lage Holzkohlenpulver, in einem bedeckten mit Kohle gefütterten Tiegel,  $2\frac{1}{2}$  Stunden lang zu starker Weissgluth erhitzt. Der erhaltene, vollkommen geschmolzene König wog 230 Grains. Er hatte einen dunkel-bronzefarbenen, krystallinischen Bruch, war magnetisch und löste sich leicht in Chlorwasserstoffsäure unter reichlicher Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas. An der Unterseite des Königs fand sich eine Kugel, welche 12 Grains wog und folgende Charaktere zeigte: Sie war hart, spröde, silberweiss im Bruch, stark magnetisch; sie löste sich zum Theil in starker, kochender Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Wasserstoff und mit Zurücklassung eines schwarzen Pulvers. Dieser Rückstand ergab nach dem Kochen mit Königswasser ein weisses Pulver, welches sich vollständig in einer kochenden Lösung von kohlensaurem

<sup>1)</sup> Regnault, Ann. des Mines, 3, s. 11, p. 45.

<sup>2)</sup> Berthier, Tr. 1, p. 488, und 2, p. 191.

Natron auflöste und also Kieselsäure war. Das Experiment wurde zweimal wiederholt und immer mit denselben Resultaten. Die Analyse der grösseren Könige und kleineren Kügelchen von jedem Experiment ergab folgende Resultate:

Nro. des Experi- ments.	Gewicht des Einfach- Schwefel- eisens.	Gewicht des Königs samt Kügel- chen.	Gewicht des Kügel- chens.	Gewichts- verlust in Pro- centen.	Zusammensetzung des Königs		Eisen im König in Pro- centen.
					Eisen	Schwefel	
					in Procenten.		
	Grains	Grains	Grains				
1	250	230	12	8	66,04	nicht bestimmt	87,26
2	200	165	nicht gewog.	17,5	66,11	desgl.	nicht bestimmt
3	160	144	desgl.	10	66,25	83,55	desgl.
					Mittel 66,13		

Viertes Experiment: Eine innige Mischung von 1500 Grains Einfach-Schwefeleisen mit einem beträchtlichen Ueberschuss Holzkohle wurde drei Stunden lang in einem mit Kohle gefütterten bedeckten Tiegel der Weissgluth ausgesetzt. Das Product bestand aus kleinen, in der Holzkohle zerstreuten Kügelchen von Schwefeleisen; dieselben wurden, da sie magnetisch waren, mittelst eines Magneten von der Holzkohle getrennt und darauf in einem Graphittiegel zu einem einzigen Könige zusammengeschmolzen. Auf der Unterseite des Königs befanden sich mehrere Kügelchen, wie bei den vorher beschriebenen Experimenten. Der König enthielt 67,09 Proc. Eisen, die Kügelchen 89,53 Proc. Eisen und ausserdem 9,41 Proc. Silicium; bei der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure entwickelten sie Schwefelwasserstoffgas und freien Wasserstoff.

Die Zusammensetzung des Königs kann etwa durch die Formel  $\text{Fe}_8\text{S} + 6 \text{FeS}$  dargestellt werden, wonach die berechnete Menge Eisen 66,66 Proc., die des Schwefels 33,34 Proc. betragen würde.

Nimmt man das Mittel vom Eisengehalt, welchen die drei ersten Experimente ergaben, so stellt sich der Verlust an Schwefel für 100 Theile des ursprünglichen Schwefeleisens auf 8,32 Proc. und für 100 Theile Schwefel auf 21,13 Proc.

### Einfach-Schwefeleisen und Eisenoxyd in der Hitze.

Wenn Einfach-Schwefeleisen mit Eisenoxyd in beliebigen Verhältnissen selbst bei den höchsten Temperaturgraden erhitzt wird, so scheidet sich kein metallisches Eisen aus. Berthier nahm an, dass das Oxyd zu Oxydul reducirt werde unter Bildung von schwefliger Säure und einer Schwefel-Sauerstoff-Eisen-Verbindung; aber diese Annahme hat sich als irrig bewiesen, wie sich aus folgenden Experimenten zeigen wird, die

Verhältnisse gewählt, so wird im Rückstande weder Schwefelsäure noch Schwefel gefunden. Dies Resultat wird nach Berthier z. B. erreicht, wenn man 2,4 Grm. Einfach-Schwefeleisen mit 13,2 Grm. wasserfreien schwefeluren Eisenoxyds von der Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SO}_3$ , d. h. also im Verhältniss von 1 : 3 Aequivalenten, allmählig zur Weissgluth erhitzt.

**Einfach-Schwefeleisen und Bleioxyd in der Hitze.** Die genannten Stoffe verhalten sich nach Berthier<sup>1)</sup> wie folgt: Um 1 Gewichtstheil Einfach-Schwefeleisen zu verschlacken, sind 30 Theile Bleiglätte erforderlich. Das Eisen oxydirt sich nur auf die niedrigste Stufe.

Verhältniss der Mischung in Grammen.

	1.	2.	3.	4.
Einfach-Schwefeleisen . .	10	10	10	10
Bleiglätte . . . . .	60	125	250	300.

1. Das Product war eine teigige, schlackige Masse, von metallisch-er Farbe (*Gris métalloïde*) und stark magnetisch; es bestand aus Schwefelverbindungen, Eisenoxydul und Bleioxyd.

2. Das Product zeigte sich als eine sehr flüssige, undurchsichtige und sehr magnetische Masse von metallisch-schwarzer Farbe und glänzendem Bruch und enthielt 36 Grm. metallischen Bleies.

3. Das Product bestand in einer dichten, glasigen, durchscheinenden Masse von schöner harzrother Farbe und enthielt 67 Grm. metallischen Bleies.

4. Das Product glich dem vorigen, war aber frei von gebundenem Schwefel und hatte 70 Grm. metallischen Bleies ausgeschieden.

Wenn, wie Berthier annahm, das Eisen nur zu Oxydul umgewandelt war, so drängt sich die Frage auf, woher kam die magnetische Eigenschaft von No. 1 und 2? Ja die schöne rothe Farbe, welche die Producte von No. 3 und 4 ausgezeichnet haben soll, scheint grade auf den Schluss zu leiten, dass das Eisen theilweise, wenn nicht ganz, in Eisenoxyd übergegangen war.

**Einfach-Schwefeleisen mit kohlen-saurem Kali oder Natron in der Hitze.** Bei Rothgluth bildet Einfach-Schwefeleisen, vermischt mit dem einfachen oder doppelten Gewicht an kohlen-saurem Kali oder Natron, ein sehr flüssiges Product, welches bei der Abkühlung zu einer krystallinischen, homogenen, schwarzen und sehr magnetischen Masse erstarrt. Zieht man diese Verbindung mit Wasser aus, so löst sich Schwefelalkali, welches etwas überschüssigen Schwefel, aber kein schwefelsaures Salz enthält; woraus folgt, dass der Sauerstoff des Alkalis, welches in ein Schwefelalkali umgewandelt worden ist, sich vollständig mit dem Eisen, welches durchaus nicht mit dem Schwefel verbindet, also ein Oxyd des

<sup>1)</sup> Tr. I, p. 399.

ne dichte, homogene Masse von dunkler metallisch-grauer Farbe und einem oder krystallinischem Bruche.

2. Einfach-Schwefeleisen . . 51 und  
Schwefelcalcium . . . . . 49

urden bei derselben Temperatur nur schwierig flüssig, schwollen auf undigten ein Product von metallisch-grauer Farbe mit schwachem Glanze.

Die folgenden Experimente wurden im Laboratorium des Verfassers in Smith angestellt:

Verhältniss der Mischung	Gewicht in Grains.	
	Schwefelblei	Einfach-Schwefeleisen
1. 2 PbS + FeS . . . .	5760	1060
2. Pb S + FeS . . . .	5760	2120
3. Pb S + 2 FeS . . . .	5760	4240

1. Die Mischung wurde unter Holzkohle geschmolzen, mit einem Stückolz umgerührt und langsam abkühlen gelassen. Das Product bestand aus zwei ziemlich deutlich geschiedenen Schichten, einer oberen krystallinischen von der Farbe des Bleiglanzes, und einer unteren gröber-krystallinischen von etwas dunklerer Farbe und weniger Glanz.

2. Die Mischung wurde unter Borax geschmolzen. Das Product zeigte sich als dunkle blau-graue, krystallinische Masse, welche kein Anzeichen der Trennung in verschiedene Schichten hatte. Sie war mit schwarzer Schlacke bedeckt, welche an ihrer Unterfläche mit ausgezeichnet schönen Krystallen besetzt war.

3. Das Schmelzproduct war eine dunkelgraue krystallinische Masse, welche wie die vorige durch und durch homogen erschien.

### **Einfach-Schwefeleisen und Kieselsäure in der Hitze.**

Die folgenden Experimente wurden im Laboratorium des Verfassers von nachstatter angestellt. 600 Grains fein gepulverten Schwefeleisens, welches 62,4 Proc. Eisen enthielt, wurden im Mörser innig mit 1500 Grains reinen weissen Sandes gemengt und die Mischung zwei Stunden lang in einem bedeckten Thontiegel zur Weissgluth erhitzt. Das Product bestand aus einer gesinterten Masse, welche scheinbar die ursprünglichen Materialien in unverändertem Zustande enthielt. Ein Theil dieser Masse wurde mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, bis alles Lösliche ausgezogen war, wobei sich reichlich Schwefelwasserstoff entwickelte. Die Analyse ergab, dass das gelöste Schwefeleisen 61,33 Eisen enthielt. Die zurückbleibende Kieselsäure enthielt 4,7 Proc. der gesammten im ursprünglichen Schwefeleisen vorhandenen Eisenmenge, was nach dem Schmelzen der Kieselsäure mit zweifach schwefelsaurem Kali bestimmt wurde. Es scheint sich hieraus zu ergeben, dass Kieselsäure in keinem merkbaren Grade auf Einfach-Schwefeleisen bei hoher Temperatur einwirkt.

**Einfach-Schwefeleisen, Kieselsäure und Kohlenstoff in der Hitze.** Die folgenden Experimente wurden wie die vorigen von

Hochstättler angestellt: 600 Grains feingepulverten Schwefeleisens von 60,63 Proc. Eisengehalt, zusammengerieben mit 600 Grains feinen weissen Sandes und 300 Grains Holzkohlenpulvers, wurden zwei Stunden lang in einem bedeckten Graphittiegel zur Weissgluth erhitzt. Das Product war eine wenig zusammenhängende Masse, in welcher grössere und kleinere metallische Körner zerstreut lagen. Dieselben wurden durch den Magneten ausgezogen, von anhängendem Sand und Holzkohle möglichst befreit und dann unter Zusatz von etwas Thonerde in einem bedeckten Tiegel geschmolzen. Man erhielt zwei Könige, welche hart und spröde waren; der Bruch war hellgrau, grob-krystallinisch, aber von geringem Glanze, was daher rührte, dass die Spaltungsflächen der Krystalle eine feinkörnige Struktur zeigten. Das feine Pulver wurde nur schwach von Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von etwas Schwefelwasserstoff angegriffen. Selbst nach langem Kochen mit Salzsäure oder Königswasser blieb ein bedeutender unlöslicher Rückstand. Bei der Analyse dieses Products wurde das feine Pulver desselben im Platintiegel geschmolzen mit einer Mischung von 1 Theil chloresäuren Kalis und 4 Theilen kohlessäuren Kalis und Natrons.

Dieser Versuch und zwei andere ihm ähnliche ergaben die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Resultate, wobei noch zu bemerken ist, dass das specifische Gewicht des bei dem letzten Experiment erhaltenen Königs 6,88 war.

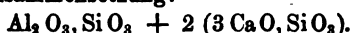
Nro. des Experiments.	Gewicht des Materials in Grains			Zusammensetzung des Königs in Procenten			Verlust an 100 Theilen Schwefel
	Einfach-Schwefeleisen.	Kiesel-säure.	Holz-kohle.	Eisen als Verlust gefunden	Silicium.	Schwefel.	
I.	600	600	300	80,23	18,77	1,00	97,46
II.	1500 <sup>1)</sup>	1500	800	83,28	15,32	1,40	96,28
III.	2000 <sup>1)</sup>	2000	1100	81,53	16,76	1,71	92,82

Aus den Resultaten dieser Analysen ist ersichtlich, dass das Einfach-Schwefeleisen fast ganz zersetzt wird, wenn es bei hoher Temperatur der vereinigten Einwirkung von Kieselsäure und Kohlenstoff unterliegt. Nehmen wir an, dass bei allen Analysen der zurückbleibende Schwefel mit Eisen verbunden ist nach der Formel  $\text{Fe}_3\text{S} + 6\text{FeS}$  (vergl. S. 43), so kann die Zusammensetzung der Producte des ersten und dritten Experiments ungefähr durch die Formel  $\text{Fe}_3\text{Si}$ , die des Productes des zweiten Versuches dagegen durch die Formel  $\text{Fe}_4\text{Si}$  dargestellt werden. Die hiernach berechnete Zusammensetzung würde sein:

Fe 79,1 Proc., Si 20,9 Proc. und Fe 83,46 Proc., Si 16,54 Proc.

<sup>1)</sup> Das Schwefeleisen enthielt 62,4 Proc. Eisen.

**Einfach-Schwefeleisen mit kiesel- oder borsaurigen Alkalien in der Hitze.** Berthier giebt an, dass die kiesel- und borsaurigen Alkalien, welche eine gewisse Menge Säure enthalten, nicht auf Einfach-Schwefeleisen einwirken, dass dagegen eine Zersetzung eintritt, wenn sie einen Ueberschuss der Base enthalten und wenn Kohlenstoff zugegen ist. In diesem Falle zersetzt ein Theil der alkalischen Base, unter Mitwirkung der zuletzt betrachteten Reaction, einen Theil des Schwefeleisens und zwar eine, unter sonst gleichen Umständen, dem Temperaturgrade proportionale Menge. Dasselbe gilt auch hinsichtlich der basischen Kalksilikate, gleichgültig ob frei oder in Verbindung mit basischen Thonerde-Silikaten, wie dies z. B. der Fall bei den Schlacken ist, welche gewöhnlich bei Hohöfen fallen, wenn Steinkohle oder Kok als Brennmaterial gebraucht wird. Eine schon früher erwähnte häufige Art Schlacke hat die Zusammensetzung:



Kohlwasserstoffsäure zersetzt sie, stets aber unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas. Ja, der Verfasser beobachtete bei verschiedenen Analysen dieser Schlacken, dass der Geruch nach Schwefel sich besonders entwickelte bei der Erhitzung der Kieselsäure, welche deren Wägung vorangeht. Diese entschwefelnde Einwirkung eines basisch-kieselsauren Kalksalzes ist von hoher praktischer Wichtigkeit für den Hohofenbetrieb.

**Einfach-Schwefeleisen und kiesel- oder borsaurige Mangansalze in der Hitze.** Nach Berthier verhalten sich die kiesel- und borsaurigen Mangansalze gegen Einfach-Schwefeleisen wie die entsprechenden Alkali-Salze, aber unsere Kenntniss von diesem Verhalten ist oberflächlich und gründet sich mehr auf Vermuthungen, als auf Thatfachen. Percy zu Ebbw-Vale fand, dass manganreiche Hohofenschlacken stets eine beträchtliche Menge Schwefel enthalten. So stieg z. B. bei einer Schlacke, welche beim Schmelzen von Spatheisenstein erfolgte, der Mangangehalt (als Oxydul berechnet) auf 8, der Schwefelgehalt auf 2 Proc.; während bei einem Brennmateriel, aber anderen manganarmen Erzen, die Schlacke weniger, das Roheisen dagegen eine verhältnissmässig grössere Menge Schwefel enthielt <sup>1)</sup>.

**Anderthalb-Schwefeleisen (Eisensesquisulfuret, *Sesquisulphide of iron*),  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ .** Die Kenntniss dieser Schwefelverbindung des Eisens verdanken wir Berzelius, nach welchem dasselbe als schwarzer Niederschlag erhalten wird, wenn man eine neutrale Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd tropfenweise zu einer Lösung von Ammonium- oder Natrium-Sulfhydrat setzt, nicht wenn man letztere in erstere schüttet, da

<sup>1)</sup> Das ist eine in Deutschland (z. B. im Siegerlande) längst bekannte Erscheinung. Man vergleiche übrigens über die Wirkung des Mangans auch Kerl's Metallurgie. Bd. III, S. 14 u. 52.

(Anmerk. d. Bearb.)

in diesem Falle das Eisen zu Oxydul unter Ausscheidung von Schwefel reducirt werden würde. Es zersetzt sich beim Trocknen an der Luft. Auf trockenem Wege lässt sich diese Schwefelverbindung nur sehr langsam dadurch herstellen, dass man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas über Eisenoxyd leitet, welches höchstens zu 100°C. erhitzt ist. Man setzt den Process fort, bis kein Wasser mehr entweicht. Sollte die Temperatur zu hoch sein, so zersetzt das Eisen das Schwefelwasserstoffgas und es bildet sich Zweifach-Schwefeleisen. Das Anderthalb-Schwefeleisen kann auch auf demselben Wege bei gewöhnlicher Temperatur hergestellt werden, wenn das wasserfreie Eisenoxyd durch sehr trockenes künstlich dargestelltes Eisenoxydhydrat ersetzt wird. Feuchtes Hydrat zersetzt sich sehr schnell und ohne merkliche Temperaturerhöhung, aber das so erhaltene Sesquisulfuret geht bei Berührung mit der Luft schnell in eine Mischung von Eisenoxyd und Schwefel über, kann deshalb nur im Vacuum getrocknet werden. Einmal trocken, erleidet es an der Luft keine Veränderung mehr. Es ist von grauer Farbe mit einem Stich ins Gelbe, aber weder so gelb noch so glänzend wie gewöhnlicher Schwefelkies. Es wird nicht vom Magneten angezogen. Bei anfangender Rothgluth giebt es  $\frac{2}{3}$  seines Schwefelgehaltes ab und geht in die Zusammensetzung des Magnetkieses über. Es löst sich theilweise in verdünnter Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Zurücklassung eines unlöslichen Zweifach-Schwefeleisens, welches die Form der zu dem Versuche angewandten ursprünglichen Stücke beibehält, aber im feuchten Zustande so fein vertheilt ist, dass man beim Zerreiben zwischen den Fingern keinen Widerstand wahrnehmen kann, während es nach dem Auswaschen und Trocknen fest und zusammenhängend wird.

Anmerk. d. Bearb. Rammelsberg <sup>1)</sup> fand, dass sich das Eisen-sesquisulfuret auch auf trockenem Wege bilde, wie dies bereits weiter oben angedeutet worden ist.

1) Eisen, welches aus reinem Eisenoxyd in Wasserstoff reducirt worden war, wurde mit überschüssigem Schwefel gemengt und erhitzt, und das Product über der Gaslampe möglichst stark geglüht. Der Rückstand bestand aus

	I.	II.
Schwefel	47,35	46,71
Eisen	52,65	53,29

also nahezu  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ , welches enthalten würde: 46,15 S und 53,85 Fe.

2) Reines Eisenoxyd, mit Ueberschuss an Schwefelblumen gemischt, wurde auf eine Temperatur unter der Glühhitze gebracht, abermals mit Schwefel behandelt und stärker erhitzt. Das Präparat enthielt schliesslich 53,76 Proc. Eisen. Beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure blieben 46,5

<sup>1)</sup> Annal. d. Phys. u. Chem. 121, S. 337 u. f. Ueber die Schwefelungsstufen des Eisens u. s. w.



oc. unaufgelöst, und ergaben bei der Analyse eine dem Zweifach-Schwefel entsprechende Zusammensetzung, während 53,5 Proc. sich auflösten, welche, wenn man das darin als Oxyd enthaltene Eisen abrechnet, der Formel  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  entsprachen, so dass die Verbindung im Ganzen als aus

Schwefel	=	44,05	=	47,5
Eisen	=	48,65	=	52,5
Eisenoxyd	=	7,30	=	—
		100,00		100,0

zusammengesetzt erschien, mithin ein Sesquisulfuret  $\text{Fe}^2\text{S}^3$  enthielt.

Das Anderthalb-Schwefeleisen ist eine Schwefel-Base; man nimmt die Existenz im Kupferkies ( $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3$ ) und im Buntkupfererz ( $3\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3$ ) an.

**Zweifach-Schwefeleisen** (Eisenkies, Schwefelkies, *Bisulphide iron, iron-pyrites*),  $\text{FeS}_2$ . — Diese Schwefelungsstufe des Eisens kommt sehr häufig in der Natur vor und ist besonders in der jüngeren Zeit ausserordentlich werthvoll geworden als Quelle für den Schwefel bei der Darstellung der Schwefelsäure. Der Eisenkies ist dimorph; krystallisirt im regulären und rhombischen System und wird im ersten Falle vorzüglich Schwefelkies oder Pyrit, im zweiten weisser Schwefelkies (*white iron-pyrites*), Strahlkies, Speerkies, Wasserkies oder Markasit genannt. Der Pyrit bietet zahlreiche Varietäten von vorzüglicher Schönheit und hohem mineralogischem Werthe dar; er ist von hellem Metallglanz und schön speisgelber bis goldgelber Farbe, welche ihn dazu verführt hat, ihn für Gold zu halten; sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 4,9 bis 5,1<sup>1)</sup>. Der Markasit hat eine graulich-speisgelbe bis grünlich-graue Farbe und ein specifisches Gewicht von 4,65 bis 5,0; er ist nicht so verbreitet wie der Pyrit, findet sich als gewöhnlicher Begleiter der Steinkohle und ist, abweichend vom Pyrit, ausserordentlich leicht zu freiwilliger Zersetzung an der Luft. Beide Varietäten kommen vor als dichte Massen und in Aggregaten verschiedenartigster Form: kuglig, traubig, nierenförmig, fasrig u. s. w. Beide sind spröde, sehr hart, so dass sie mit Stahl Funken geben, und unmagnetisch. Ihr chemisches Verhalten stimmt überein, so dass sie im Folgenden unter dem allgemeinen Namen „Eisenkies“ betrachtet werden sollen.

Man kann Zweifach-Schwefeleisen auf folgende Weisen herstellen: Reibt man Einfach-Schwefeleisen, welches auf trockenem Wege bereitet ist, mit der Hälfte seines Gewichts an Schwefel innig zusammen, erhitzt es so, dass der überschüssige Schwefel abdestillirt und die Temperatur nicht über die Rothgluth steigt, so erhält man Zweifach-Schwefeleisen als schwärzlichen, tief-gelben, pulverförmigen Rückstand von metallischem Ansehen, wel-

<sup>1)</sup> 5,2 nach Naumann, Elemente. 1855. S. 449.

cher nicht vom Magneten angezogen und weder von Chlorwasserstoffsäure, noch von heisser verdünnter Schwefelsäure angegriffen wird. Erhitet man Eisenoxyd, gleichgültig ob als Hydrat oder wasserfrei, in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas bei einer  $100^{\circ}\text{C}$ . übersteigenden, aber Kirchrothgluth nicht erreichenden Temperatur, so bildet sich zuerst Wasser und schweflige Säure, und da dies Gas von Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird, so erscheint das übergelende Wasser milchig von suspendirtem Schwefel; dann bildet sich eine niedrigere Schwefelungsstufe, welche später auf Kosten des Schwefels im Schwefelwasserstoffgas in Zweifach-Schwefeleisen übergeführt wird unter Entwicklung der äquivalenten Menge Wasserstoffgas. Der Process ist als vollendet anzusehen, wenn das Product nicht mehr an Gewicht zunimmt. Wendet man natürliche Krystalle von Magnet-eisenstein, Eisenglanz, Braun- oder Spatheisenstein an, so werden diese ohne ihre Form zu verändern in Zweifach-Schwefeleisen umgeändert und bilden so Pseudomorphosen <sup>1)</sup>.

Anmerk. d. Bearb. Rammelsberg fand hiervon abweichende Resultate: Eisenoxyd in getrocknetem Schwefelwasserstoffgas, einer Temperatur zwischen  $100^{\circ}$  und der Glühhitze ausgesetzt, bildete ein Oxydsulfuret, dessen Zusammensetzung etwa durch die Formel:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Fe}_2\text{S}_3$  ausgedrückt wird, wogegen bei lebhafter Rothgluth zuletzt ein oxydfreies Product entstand, welches dem Magnetkies analog zusammengesetzt ist und zwischen den Verhältnissen  $\text{Fe}_3\text{S}_6$  und  $\text{Fe}_6\text{S}_7$  liegt <sup>2)</sup>.

Wöhler erhielt Zweifach-Schwefeleisen in kleinen Würfeln und Oktaëdern, indem er eine innige Mischung von Eisenoxyd, Schwefel und Chlorammonium einer Temperatur aussetzte, welche wenig höher als der Sublimationspunkt des letzteren lag <sup>3)</sup>. Der Gasdirector George Lowe hat über folgende interessante Thatfachen, bezüglich der künstlichen Bildung von Schwefelkies in Würfeln und Oktaëdern, berichtet: Wenn roher Salmiak, welcher schwefelsaures Ammoniak enthält, in eisernen, innen mit Thon bekleideten Gefässen bei einer anhaltenden dunklen Rothgluth sublimirt wird, so findet man die Krystalle auf der Auskleidung, und letztere zeigt sich imprägnirt mit Eisenchlorid <sup>4)</sup>.

In der Natur sind zweifellos sowohl krystallisirte, wie derbe Eisenkiese häufig auf dem nassen Wege entstanden, wofür sich in jedem mineralogischen Museum zahlreiche und unwiderlegbare Beweise finden. Man findet sie oft schön krystallisirt in Thoneisenstein-Nieren des Steinkohlengebirges, wo gemäss der geologischen Beschaffenheit von keiner, auch noch so geringen feurigen Einwirkung die Rede sein kann. Aber man hat auch positive Beweise für die Bildung aus Flüssigkeiten. So fand man die Reste einer Maus, welche zufällig in eine Lösung von Eisenvi-

<sup>1)</sup> Berzelius, Tr. 2, p. 684.

<sup>2)</sup> Annal. d. Phys. u. Chem. 121, S. 349.

<sup>3)</sup> Berzelius, Jahresber. 17, S. 132.

<sup>4)</sup> British Association Reports, 4th meeting, 1835, p. 582.

ol gefallen war, bedeckt mit kleinen Krystallen von Schwefelkies; und schof berichtet von verschiedenen neuen Beweisen der Bildung unter nlichen Umständen<sup>1)</sup>. Die wässerigen Lösungen von schwefelsauren kalien und Erden, welche ein Eisensalz enthalten, zersetzen sich bei nwirkung einer verwesenden organischen Substanz, unter Ablagerung n Zweifach-Schwefeleisen und Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas.

Erhitzt man Eisenkies in einem geschlossenen Gefäss zur Rothhuth, so sublimirt Schwefel ab, und der Rückstand besteht nach Berlius aus Magnetkies ( $6\text{FeS}$ ,  $\text{FeS}_2$ ); bei einer starken Rothgluth aber zsetzt er sich zu Einfach-Schwefeleisen, ein Resultat, welches gleichls schon bei niedrigerer Temperatur in einem Strom von Wasserstoffgas rbeigeführt wird, obgleich sich Schwefelwasserstoffgas nur in sehr gerinr Menge bildet. Es scheint daher die Verflüchtigung des Schwefels chter in anderen Gasen als in den eigenen Dämpfen stattzufinden<sup>2)</sup>. Aus mselben Grunde befördert ein Dampfstrom die Austreibung der Kohsäure aus Kalkstein bei der Erhitzung in geschlossenen Gefässen.

Anmerk. d. Bearb. Dass Rammelsberg<sup>3)</sup> hiervon abweichende Reltate, d. h. niemals Einfach-Schwefeleisen, sondern stets nur magnet-sähnliche Verbindungen erhielt, wenn Schwefelkies im verschlossenen egel für sich oder in einem Porzellantiegel oder in einer Gasröhre in er Kohlsäureatmosphäre geglüht wurde, ist bereits oben angeführt rden.

Eisenkies wird zu Einfach-Schwefeleisen reducirt, wenn er mit hlenstoff vermischt zur Rothgluth erhitzt wird, wobei sich Schwefelkohstoff entwickelt. Er löst sich in Salpetersäure und Königswasser und heisser Schwefelsäure unter Ausscheidung von Schwefel, aber wird nicht n Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure angegriffen.

**Zweifach-Schwefeleisen mit Bleioxyd in der Hitze.** — ie folgenden Resultate sind von Berthier erhalten<sup>4)</sup>. Natürlicher Schwefkies und Bleiglätte wurden dazu angewendet.

	Verhältniss der Mischung in Gramm.					
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Schwefelkies . . .	10	10	10	10	10	10
Glätte . . . . .	60	125	200	300	400	500

Diese Mischungen schmolzen sehr leicht unter Entwicklung von hweffiger Säure.

1) Das Product war ein metallischer König, frei von Schlacke, welher aus zwei Theilen bestand, einem unteren, grösseren, von dem man nahm, dass er Unterschwefelblei sei, und einem oberen, welcher dem An-

<sup>1)</sup> Lehrb. d. Chem. u. Phys. Geologie, 1, S. 917 u. f. — <sup>2)</sup> H. Rose, Pogg. anal. 5, S. 533. — <sup>3)</sup> Annal. d. Phys. u. Chem. 121, S. 351. — <sup>4)</sup> Tr. 1, p. 399.

sehen nach dichtem Bleiglanz glich, aber magnetisch war, im Wesentlichen aus Schwefelungen des Eisens und Bleies bestand und wahrscheinlich auch geringe Mengen dieser Metalle im oxydirten Zustande enthielt.

2) und 3) Die Producte waren glasige, undurchsichtige, schwarze Massen, welche die Tiegel braun färbten, und hartes metallisches Blei (*plomb aigre*), körnig im Bruche, dunkelgrau von Farbe; in Nr. 2 wog das Blei 35 Grm., in No. 3 40 Grm.; in beiden Fällen war dasselbe mit einer kleinen Menge Schlacke imprägnirt und enthielt 0,8 bis 1,0 Proc. Schwefel mit etwas Eisen.

4), 5) und 6) Die Producte waren glasige, durchscheinende Massen von schöner rother Farbe und Bleikönige, welche beziehungsweise 45,4, 54,8 und 86 Grm. wogen.

Ein grösseres Verhältniss an Bleiglätte gab nicht mehr als 86 Grm. Blei, so dass also die Entschweflung vollständig stattfindet, wenn Schwefelkies mit dem fünfzigfachen Gewicht Glätte verschlackt wird.

**Magnetkies** (*Magnetic pyrites*),  $6\text{FeS}, \text{FeS}_2$ , oder  $5\text{FeS}, \text{Fe}_2\text{S}_3$ , <sup>1)</sup>. — Er wird schwach vom Magneten angezogen und ist oft selbst attractorisch, woher der Name rührt. Er krystallisirt im hexagonalen System, ist spröde, hat metallischen Glanz und eine bronzehähnliche Farbe. Sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 4,6 <sup>2)</sup> und 4,7. Löst man ihn in Säuren, so hinterlässt er einen Rückstand an Schwefel. Er schmilzt leicht. Magnetkies kommt ziemlich häufig in der Natur vor, obschon selten krystallisirt, und enthält öfters Nickel. Nach Berzelius stimmt mit ihm das Product überein, welches gewöhnlich auf trockenem Wege erzeugt wird. So kann man ihn darstellen durch Erhitzen einer innigen Mischung von Eisenoxyd oder Hammerschlag mit Schwefel bei Abschluss der Luft, so lange als schweflige Säure entweicht, oder indem man Eisen bis zum Funkensprühen erhitzt und es mit einem Schwefelstab berührt, wobei die geschmolzene Schwefelverbindung heruntertropft und sich leicht sammeln lässt.

**Sauerstoff-Schwefel-Verbindung des Eisens** (*Oxysulphide of iron*). — Berzelius sagt, dass wenn eine Mischung von Eisenoxyd und Schwefel in einer Glasretorte geschmolzen werde bei einer Temperatur, welche Rothgluth nicht erreicht, indessen genügt, um den überschüssigen Schwefel fortzutreiben, sich schweflige Säure entwickle und ein dunkles nussbraunes Pulver zurückbleibe. Dies Pulver wird stark vom Magneten angezogen, entzündet sich, wenn es erhitzt wird, und brennt wie Zunder; es löst sich langsam in Säuren und erzeugt ein Eisenoxydsalz ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas. Dieselbe Ver-

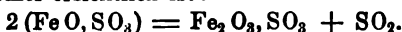
<sup>1)</sup> Man vergl. Rammelsberg, Ueber die Zusammensetzung des Magnetkieses. Annal. d. Phys. u. Chem. 121, S. 352. (Anm. d. Bearb.)

<sup>2)</sup> 4,4 nach Naumann, Elemente. S. 447.

ndung bildet sich durch Erhitzung von grob gepulvertem Eisenkies (e S<sup>2</sup>) in unvollkommen geschlossenen Gefässen, so dass der Schwefel zweichen kann; die geglühte Masse verbindet sich beim Abkühlen mit Sauerstoff und behält nur sehr geringe Löslichkeit in Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas <sup>1)</sup>.

Anmerk. d. Bearb. Berzelius scheint nach Rammelsberg die im Erhitzen von Eisenoxyd in Schwefelwasserstoff sich bei niedrigen Temperaturen bildenden Oxysulfurete übersehen zu haben, obwohl an deren Existenz nicht zu zweifeln ist, weil das Product nicht ein Gemenge sein kann, auch keine Partikelchen rothen Eisenoxyds wahrnehmen lässt. Rammelsberg glaubt, dass sich zuerst  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{S}_3$ , dann  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}_2\text{S}_3$  bilden werde, ehe das von ihm analysirte  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Fe}_2\text{S}_3$  und noch sauerstoffärmere Producte entstanden <sup>2)</sup>.

**Schwefelsaures Eisenoxydul** (Eisenvitriol, *Sulphate of protoxide of iron, copperas, green vitriol*),  $\text{FeO}, \text{SO}_3$ . — Dies in grossen Mengen fabricirte Salz hat in vielen Beziehungen grosses Interesse für die Metallurgen. Es krystallisirt mit Wasser in verschiedenen Verhältnissen. Das gewöhnliche, in blassgrünen, durchscheinenden Krystallen des monoklinoëdrischen Systems vorkommende Salz hat die Zusammensetzung:  $\text{FeO}, \text{SO}_3 + 7\text{HO}$ . Bei mässiger Hitze schmilzt es in seinem Krystallwasser; bei einer Temperatur über 280°C. verliert es 6 Aeq. Wasser; bei noch höherer Temperatur wird es wasserfrei und bildet bei Ausfluss der Luft ein weisses Pulver, welches sich nur langsam in Wasser auflöst. Bei heftigerer Erhitzung wird es unter Entwicklung von schwefliger Säure und Erzeugung eines schwefelsauren Eisenoxyds zersetzt, wie aus folgender Formel ersichtlich ist:



Bei noch höherer Temperatur wird die gesammte Schwefelsäure aus der Verbindung ausgetrieben, theils als wasserfreie Säure, theils in schweflige Säure und Sauerstoff zerlegt, und es bleibt nur Eisenoxyd zurück. Bevor dieses letzte Resultat erreicht wird, soll sich ein basischeres schwefelsaures Eisenoxyd bilden. Die bekannte Nordhäuser oder rauchende Schwefelsäure wird auf diese Weise bereitet, indem das Salz in irdenen Retorten erhitzt wird, nachdem ihm vorher etwa 40 Proc. seines Krystallwassers genommen waren. Der Rauch, welchen das Product ausstösst, führt von der darin enthaltenen wasserfreien Schwefelsäure. Die Säure wird in Vorlagen aus Steingut, welche Wasser enthalten, gesammelt. In Böhmen gleicht der Destillationsapparat ganz den alten Galeerenöfen zur Destillation des Zinnobers <sup>3)</sup>. Die Herstellung der Schwefelsäure durch diesen Process ist auf verschiedenen Werken in Europa schon seit sehr langer Zeit in Ausübung. — Erhitzt man Eisenvitriol mässig unter freiem Zu-

<sup>1)</sup> Tr. 2, p. 689. — <sup>2)</sup> Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. 121, S. 847. — <sup>3)</sup> Vergl. Mémoire sur les fabriques d'acide sulfurique de Bohême. Par M. L. Ville. Ann. d. Mines, 4. sér. 1847, 12. p. 569.

tritt der Luft und bei zeitweiligem Umrühren, so wird er in  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SO}_3$  umgewandelt. Wenn man dagegen eine Mischung trockenen Vitriols und Holzkohle mässig in einer Retorte erhitzt, so gehen schweflige Säure und Kohlensäure fort im Verhältniss von 78 zu 22 Volumentheilen, während der Rückstand aus schwefelfreiem Eisenoxyd besteht <sup>1)</sup>. Eisenvitriol löst sich in 1,64 Gewichtstheilen Wasser bei 10°C. — in 1,43 bei 15° — in 0,87 bei 24° — in 0,66 bei 33° — in 0,44 bei 46° — in 0,38 bei 60° — in 0,37 bei 84° — in 0,27 bei 90° — in 0,3 bei 100° <sup>2)</sup>. Die wässrige Lösung ist blassgrün und röthet Lackmuspapier; Schwefelsäure schlägt daraus ein Salz nieder als weisses Pulver, von der Formel  $\text{FeO}, \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Wenn eine wässrige Lösung dieses oder eines anderen Eisenoxydulsalzes in einem verschlossenen Gefässe mit Zink oder Kadmium zusammengebracht wird, so reducirt sich langsam metallisches Eisen <sup>3)</sup>. Bei einem Versuche in dem Laboratorium des Verfassers, bei welchem neutrales schwefelsaures Eisenoxydul angewendet wurde, erschien das reducirte Eisen auf der Oberfläche eines Zinkstreifens in der Gestalt von kleinen runden Massen. Poumarède giebt an, dass Zink bei einer etwas höheren Temperatur Eisenoxydulsalze theilweise reducirt, wobei das Eisen mit seiner gewöhnlichen Farbe und einem specifischen Gewichte von 7,84 niederfällt <sup>4)</sup>. — Wenn die Lösung der Luft ausgesetzt wird, so erscheint eine gelbe Haut an der Oberfläche; es wird Sauerstoff absorbirt und neben einem löslichen neutralen Salze ein gelbes unlösliches basisch-schwefelsaures Eisenoxyd gebildet. In Folge der Suspension von grösserer oder geringerer Menge des letzteren erscheint die Lösung trübe und hat eine gelblich-braune Farbe; aber beim Stehen setzt sich nach und nach das basisch-schwefelsaure Salz ab und lässt die darüber stehende Flüssigkeit vollständig klar, von tief braunrother Farbe. Die Zersetzung wird durch folgende Formel dargestellt:



Unter Einwirkung der atmosphärischen Luft bei gewöhnlicher Temperatur effloresciren die Krystalle; sie werden zuerst weiss, dann rostbraun an der Oberfläche, in Folge der Bildung eines basisch-schwefelsauren Eisenoxyds. Dies ist besonders dann der Fall, wenn sie sich aus einer neutralen Lösung abgeschieden haben, während die Gegenwart von überschüssiger Säure die Oxydation zu hindern oder wenigstens zu verzögern scheint. Eine wässrige Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul absorbirt Stickstoffoxyd ( $\text{NO}_2$ ), unter Bildung einer dunklen grünlich-braunen Flüssigkeit, in welcher das Gas und die Schwefelsäure im Verhältniss von 1 zu 4 Aequivalenten vorhanden sind. Diese merkwürdige Verbindung kann in kleinen braunen Krystallen dargestellt werden von der Formel:  $\text{FeO}, \text{SO}_3 + \text{NO}_2$ . Uebrigens entweicht das gesammte Stickstoffoxyd

<sup>1)</sup> Gay-Lussac. Gmelin, Handb. 5, S. 283. — <sup>2)</sup> Gmelin, Handb. 5, S. 240.

— <sup>3)</sup> Fischer, Das Verhältniss der chemischen Verwandtschaft zur galvanischen Elektricität. Berlin, 1830. S. 141. — <sup>4)</sup> L. u. K. Jahresber. 1847. S. 281.

**Vacuum.** Es lässt sich bei geringer Hitze austreiben, aber nicht ohne einige Zersetzung zu erleiden und eine äquivalente Menge Eisenoxyd zu zeugen. Wenn die mit Stickstoffoxyd gesättigte Lösung der trocknenen Einwirkung von festem Chlorcalcium unter einer Glasglocke, welche mit Stickstoffoxyd gefüllt ist, ausgesetzt wird, so bildet sich Eisenoxyd auf Kosten des Sauerstoffs dieses Gases.

Eisenvitriol wird leicht hergestellt durch Auflösen von metallischem Eisen in verdünnter Schwefelsäure, Filtriren der kochenden Lösung, Abdampfen und Krystallisiren lassen. Es ist vortheilhaft, wenn die Lösung sauer ist. Auf manchen Hütten wird er in grossen Mengen als Nebenproduct gewonnen bei der Erzeugung von Schwefelwasserstoffgas durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Schwefeleisen oder bei der Gewinnung des Kupfers aus schwefelsauren Lösungen durch metallisches Eisen. Er bildet sich durch freiwillige Oxydation von Schwefeleisen in feuchter Luft, oder beim Rösten desselben bei verhältnissmässig niedriger Temperatur unter freiem Luftzutritt. Er kommt häufig im Wasser alter Kohlengruben vor, weshalb man bei Anwendung eines solchen zur Speisung von Dampfkesseln vorsichtig sein muss, um nicht ein schnelles Zerfressen der letzteren zu veranlassen <sup>1)</sup>. Seine Gegenwart kann leicht durch einfache Proben nachgewiesen werden. Das im Handel vorkommende Salz wird zu vielen Zwecken verwendet, namentlich zum Färben und zur Darstellung einer rothen Farbe, Todtenkopf oder Colcothar genannt. Es enthält meist Verunreinigungen, wie Mangan, Zink, Kupfer, Thonerde, Magnesia, Kalk u. s. w. und ist häufig mit mehr oder weniger schwefelsaurem Eisenoxyd gemischt. Von dem letzteren kann man es befreien, wenn man durch die Lösung Schwefelwasserstoffgas streichen lässt, sie erst, um das Gas auszutreiben, und dann den Schwefel trennt, welcher sich bei der Reduction des Oxydes ausgeschieden hat; oder indem man die Lösung einfach mit metallischem Eisen kocht. Schwefelsaures Eisenoxydul enthält 7 Aeq. Wasser und 20,143 Proc. Eisen wird durch Zusatz einer hinreichenden Menge Alkohol als grünliches, krystallinisches Pulver niederschlagen, welches, nachdem es mit Alkohol ausgewaschen ist, leicht getrocknet werden und in einer verkorkten Flasche, ohne Veränderung zu erleiden, aufbewahrt werden kann. Der Verfasser hat sich daran geübt, das so hergestellte Salz zur Titerstellung bei Eisenerzanalysen auf nassem Wege zu gebrauchen, und hat es Jahre lang aufbewahrt, ohne eine Veränderung in seiner Zusammensetzung wahrzunehmen. — Man weiss, dass Eisenvitriol zuweilen durch arsenige Säure verunreinigt ist, in diesem Falle kann man das Arsenik (und dabei auch Kupfer) vollständig durch metallisches Eisen abscheiden, was durch Kochen noch sehr beschleunigt wird. Das im Handel vorkommende Salz hat häufig eine grasgrüne Farbe; diese rührt von einem Gehalt an schwefelsaurem Eisenoxyd her.

---

<sup>1)</sup> Riley.

Man hat festgestellt, dass nicht weniger als vier Hydrate, ausser der gewöhnlichen Varietät mit sieben Aequivalenten Wasser, bestehen, von denen hier indessen nur auf drei Rücksicht genommen werden soll. Ein Salz mit einem Aequivalent Wasser erhält man, wenn man Eisenvitriol auf  $140^{\circ}\text{C}$ . im Vacuum erhitzt. Ein anderes Salz mit drei Aequivalenten Wasser stellt man dar, wenn man eine Eisenvitriollösung, welche einen beträchtlichen Ueberschuss an Schwefelsäure enthält, bei  $80^{\circ}\text{C}$ . abdampft, bis eine weisse Rinde erscheint, welche das genannte Hydrat ist. Das dritte Salz mit vier Aequivalenten Wasser erhält man in apfelgrünen Krystallen, wenn man eine Eisenvitriollösung, welche frei von überschüssiger Schwefelsäure ist, bei  $80^{\circ}\text{C}$ . eindampft.

Doppelsalze von den Formeln:

$\text{K}_2\text{O}, \text{SO}_3 + \text{FeO}, \text{SO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3, \text{O}, \text{SO}_3 + \text{FeO}, \text{SO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  können durch Verdampfung einer wässrigen Lösung von Eisenvitriol und schwefelsaurem Kali oder Ammoniak hergestellt werden. Sie sind fast farblos und haben dieselbe Krystallform wie die analog zusammengesetzten Magnesia-, Zinkoxyd-, Manganoxydul-, Nickeloxydul- und Kobaltoxydulverbindungen.

Auch Salze von der Formel  $\text{FeO}, \text{SO}_3$  (schwefligsaures oder monothionigsaures),  $\text{FeO}, \text{S}_2\text{O}_3$  (unterschwefel- oder dithionigsaures),  $\text{FeO}, \text{S}_3\text{O}_3$  (unterschweflig- oder dithionigsaures),  $\text{FeO}, \text{S}_4\text{O}_3$  (tetrathionigsaures Salz) sind hergestellt worden. Das erste und dritte derselben werden durch die Einwirkung einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure auf Eisenspathne gebildet <sup>1)</sup>.

**Neutrales schwefelsaures Eisenoxyd** (*Neutral tersulphate, sulphate of sesquioxide of iron*),  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$ . — Das wasserfreie Salz ist von Ulrich beschrieben worden. Es wurde in der Schwefelsäurefabrik zu Oker im Harz beobachtet, wo es beim Ausgiessen der concentrirten Säure aus der Platinblase im Zustande glitzernder Partikelchen auftrat, welche sich absetzten, wenn man die Säure stehen liess. Der Absatz bestand aus sehr kleinen, blass-pfirsichfarbenen Krystallen in unvollkommenen rhombischen Oktaëdern. Das grösste derselben überschritt nicht  $0,001^{\text{m}}$  im Durchmesser. Das Salz war in Wasser fast unlöslich, und wenig mehr in Chlorwasserstoffsäure. Es wurde sofort durch Ammoniak zersetzt unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat. Beim Aufbewahren zerfiel es in ein zartes Pulver durch Absorption von Wasser <sup>2)</sup>. Das Eisensalz kommt auch in der Natur als Coquimbite (Breith.) bei Copiapo in der chilesischen Provinz Coquimbo vor, wo es ein Lager im Feldspathgesteine bildet, und bei Calama in Bolivia. Es ist dicht, oder im hexagonalen System krystallisirt und entspricht in seiner Zusam-

<sup>1)</sup> Berzelius, Tr. 2, p. 572.

<sup>2)</sup> Berg- u. hüttenm. Zeit. 18, S. 219. 1859.



setzung der Formel  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ . Man kann es auch herstellen, wenn man zwei Aequivalente schwefelsauren Eisenoxyduls mit einem Aequivalente Schwefelsäure kocht und Salpetersäure in kleinen Mengen zufügt, bis die anfangs erfolgende Gasentwicklung aufhört. Man kann ferner direct erzeugen, indem man starke Schwefelsäure und Eisenoxyd mischt und gut unter einander rührt; es entwickelt sich hierbei Hitze und bei einer weiteren geringen Temperaturerhöhung wird die flüssige Säure ausgetrieben. Es löst sich in Wasser und bildet eine blassgelbe Lösung, welche bei der Verdampfung einen blassgelben zerfliessenden Rückstand hinterlässt. In diesem Zustande enthält das Salz nach Berzelius stets einen Ueberschuss an Säure, in Folge der unvollständigen Sättigung mit Eisenoxyd bei der ersten Operation. Erhitzt man den Rückstand allmählig nicht ganz zur Rothgluth, so wird die freie Säure getrieben und das neutrale Salz bleibt als weisses, nur langsam in Wasser lösliches Pulver zurück. Die Lösung röthet Lackmus, hat eine orangefarbene und wird durch Verdampfung in eine rothgelbe syrupsartige Consistenz umgewandelt, welche sich in Alkohol löst. Während eine verdünnte wässrige Lösung beim Kochen trübe wird, gilt dies nicht von einer concentrirten. Je verdünnter, um so grössere Trübung erfolgt. Eine um so geringere Temperatur ist nöthig, sie hervorzubringen; es fällt ein neutel-schwefelsaures Salz ( $3\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3$ ) nieder. Das neutrale schwefelsaure Eisenoxyd ist unlöslich in starker Schwefelsäure. Es ändert sich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas in schwefelsaures Eisenoxydul, während Schwefelsäure frei wird und Schwefel sich niederschlägt. Beim Erhitzen seiner Lösung mit Eisenfeilspähnen entwickelt sich Wasserstoffgas, schwefelsaures Eisenoxydul wird gebildet und basisch schwefelsaures Eisenoxyd niedergeschlagen. Es eignet sich besser als irgend ein anderes zur Darstellung wasserfreier Schwefelsäure durch trockene Destillation. Die Lösung dieses Salzes, gleichgültig ob kalt oder heiss, löst, besonders wenn sie freie Säure enthält, die meisten Metalle, indem sie Sauerstoff an dieselben abgibt, selbst aber zu schwefelsaurem Eisenoxydul reducirt wird. Silber und alle Metalle, die eine grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, werden von diesem Lösungsmittel aufgenommen <sup>1)</sup>).

Es ist festgestellt worden, dass eine Lösung neutralen schwefelsauren Eisenoxyds Chlornatrium bei 60° C. zersetzt unter Bildung von Chlorsauerstoffsäure; und dass, wenn eine Mischung des trockenen Salzes mit Chlornatrium unter Zutritt der Luft hinlänglich erhitzt wird, sich Chlor entwickelt und schwefelsaures Natron und Eisenoxyd zurückbleiben.

Die folgenden schwefelsauren Eisenoxydsalze sind bisher beschrieben worden:

- (1.)  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SO}_3$  oder  $2(\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3) + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , zweidrittel-schwefelsaures Eisenoxyd.
- (2.)  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , halb-schwefelsaures

<sup>1)</sup> Man vergl. Berzelius' Beschreibungen dieses Salzes. Tr. 3, p. 583.

Eisenoxyd. Wenn dieser Formel  $8\text{HO}$  zugefügt werden, so entspricht sie der Zusammensetzung des von Prideaux zuerst analysirten, Fibro-Ferri genannten chilesischen Minerals <sup>1)</sup>. Es besteht aus feinen, seidenartigen, mit einander parallelen Fasern und hat eine blass grünlichgelbe Farbe <sup>2)</sup>.

(3.)  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ , drittel-schwefelsaures Eisenoxyd. Es soll drei Aequivalente Wasser enthalten. Nach Soubeiran wird es als hellgelblich rothes Pulver niedergeschlagen, wenn man eine wässrige Lösung von neutralem schwefelsaurem Eisenoxyd ( $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$ ) kocht, zu welcher man kohlensaures Kali so lange gefügt hatte, bis der entstehende Niederschlag nicht wieder aufgelöst wurde.

(4.)  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sechstel-schwefelsaures Eisenoxyd. Nach Berzelius ist so der rostfarbene Niederschlag zusammengesetzt, welcher sich bildet, wenn eine wässrige Eisenvitriollösung in Berührung mit der Luft steht; aber nach Wittstein ist das ein Irrthum, da das Salz, welches sich durch Einwirkung der atmosphärischen Luft auf eine Lösung von Eisenvitriol bildet, der Formel  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + 8\text{HO}$  <sup>3)</sup> entspreche. Das eigentliche so zusammengesetzte Salz wird als eine rothe flockige, etwas gelatinöse Substanz abgesetzt, wenn eine Lösung von neutralem schwefelsaurem Eisenoxyd unvollständig mit Ammoniak gefällt worden ist. Als Hydrat enthält es sechs Aequivalente Wasser.

(5.)  $3\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ , neuntel-schwefelsaures Salz. Es wird beim Kochen einer verdünnten wässrigen Lösung neutralen schwefelsauren Eisenoxys ( $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$ ) abgesetzt, hat eine rothe Farbe und erinnert an Eisenoxyd, aber beim Trocknen wird es ockergelb. Nach Scheerer ist seine Formel:  $2(3\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3) + 9\text{HO}$ .

(6.)  $4\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + 11\text{Fe}_2\text{O}_3$ , zwölfstel-schwefelsaures Eisenoxyd. Die Existenz dieses Salzes scheint noch der Bestätigung zu bedürfen.

(7.)  $6\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + 17\text{Fe}_2\text{O}_3$ , achtzehntel-schwefelsaures Eisenoxyd (Gmelin). Es soll das Product der Verwitterung von Schwefelkies in Alaunschiefer sein, wird als dunkelbraune, dichte, fettglänzende Substanz beschrieben, welche ein braungelbes Pulver giebt, unlöslich in Wasser, aber langsam in heisser Chlorwasserstoffsäure löslich ist. Scheerer theilt ihm die Formel:  $2(7\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3) + 14\text{HO}$  <sup>4)</sup> zu.

Man sieht, dass die Aequivalente der Base, welche über das Verhältniss  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$  vorhanden sind, von der No. 3 beschriebenen Verbindung an, in dem Verhältniss von 2 : 5 : 8 : 11 : 17 zunehmen, während 14 nicht vorkommt.

Bezüglich des Specielleren über die im Folgenden angeführten Verbindungen verweisen wir den Leser auf Berzelius' Werk.

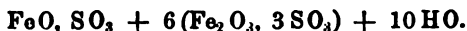
$\text{FeO}, \text{SO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$ , wird gebildet, wenn Eisenvitriol der

<sup>1)</sup> Phil. Mag. 1841, 18, p. 397. — <sup>2)</sup> Vergl. Naumann, Elemente. S. 253. — <sup>3)</sup> Gmelin, 5, S. 242. — <sup>4)</sup> Gmelin, Handb. 5, S. 241.

luft ausgesetzt bleibt, bis sich das ockrige basisch-schwefelsaure Eisenoxd nicht mehr erzeugt.

$3 \text{FeO}, \text{SO}_3 + 2 (\text{Fe}_2 \text{O}_3, 3 \text{SO}_3) + 4 \text{HO}$ . Dies Salz wurde von Abich entdeckt. Es krystallisirt im regulären Systeme. Obschon dasselbe keinen besonderen Bezug auf die Metallurgie des Eisens hat, so bietet es doch mannigfache interessante Seiten, welche die Beschreibung einer Herstellung rechtfertigen werden. Man löst 16 Gewichtstheile Eisenvitriol in Wasser so, dass eine concentrirte Lösung erhalten wird; diese mischt man mit dem gleichen Gewicht starker Schwefelsäure und erhitzt zum Kochen; nun fügt man 1 Theil gewöhnlicher Salpetersäure und eine concentrirte Lösung von Alaun, welche etwa 5 bis 6 Theile desselben enthält, hinzu und verdampft das Ganze im Wasserbade bei einer  $70^\circ \text{C}$ . nicht übersteigenden Temperatur. Während dieser Verdampfung schlägt sich ein dunkelbraunes krystallinisches Pulver nieder, welches, nachdem die Mutterlauge gut davon entfernt ist, in stark mit Schwefelsäure sauer gemachtem Wasser gelöst wird. Diese Lösung verdampft man langsam, wobei sich theils am Boden, theils an der Oberfläche dunkel gefärbte Krystalle bilden, welche sich zu einer Rinde vereinigen und allmählig insgesamt zu Boden fallen. Die Krystalle zeigen die Combination des Würfels und Octaëders. Um sie vom anhängenden Wasser zu befreien, werden sie mit sehr starkem Alkohol gewaschen und dann schnell getrocknet. Ihre Farbe ist dunkelgrün, fast schwarz, der Glanz der Krystallflächen gleicht dem des Diamantes. Sie können in trockener Luft im wohl verstöpselten Glase aufbewahrt werden. Abich giebt an, dies Salz bilde sich nur dann, wenn eine geringe Menge Eisenoxd durch Thonerde vertreten sei. Findet die Verdampfung der sauren Lösung zu schnell statt, so trennt sich das Salz in krystallinische Schuppen mit einem geringeren Wassergehalte; aber auffallender Weise kann diese Trennung durch Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxd bis zu  $\frac{1}{10}$  des Gewichtes des angewendeten Eisenvitriols verhindert werden, obschon kein Kupfer in die Krystalle des Salzes übergeht. Barreswill erhielt das Salz mit tiefblauer Farbe durch den folgenden Process: Eine gesättigte Lösung von Eisenvitriol wird in  $\frac{4}{7}$  und  $\frac{3}{7}$  ihres Volumens getheilt. Die erstere Menge wird mit Schwefelsäure und Salpetersäure so lange gekocht, bis sie in schwefelsaures Eisenoxd übergegangen ist, und darauf mit den übrigen  $\frac{1}{7}$  der ursprünglichen Lösung gemischt. Zu dieser Mischung fügt man so lange starke Schwefelsäure in geringen Mengen und mit Unterbrechungen, welche genügen, um eine merkliche Temperaturerhöhung zu verhindern, bis das ganze Eisensalz zu Boden gefallen ist. Der Niederschlag, der beinahe die Farbe von Berlinerblau hat, kann auf einem trockenen Ziegelstein von anhängender Feuchtigkeit befreit werden. In diesem Zustande löst er sich nicht in reinem Wasser, ohne seine blaue Farbe zu verlieren <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Berzelius, Tr. 3, p. 589. 1851. S. 63.



$\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$ . Nach Berzelius bildet sich diese Verbindung, wenn man Eisenoxydhydrat in schwefliger Säure löst.

Berzelius hat ferner ein merkwürdiges Salz von der Formel:  $3\text{FeO}, 2\text{SO}_3 + 3(\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SO}_3) + 36\text{H}_2\text{O}$  beschrieben. Es ist in grossen Stalaktiten auf der Kupfererzgrube zu Fahlun gefunden worden, kommt in rothen, durchscheinenden, kleinen Krystallen, mit schwefelsaurer Magnesia gemischt vor, ist in Wasser löslich und wird von den Mineralogen Botryogen (Haidinger) genannt.

Ausserdem giebt es noch verschiedene Doppelsalze von grossem aber nur wissenschaftlichem Interesse. Der nicht unbeträchtliche Raum, welcher der Betrachtung der schwefelsauren Eisensalze gewidmet ist, wird sich durch die Nothwendigkeit ihrer Kenntniss zum Verständniss gewisser metallurgischer Processe im Folgenden wohl rechtfertigen.

### Verhalten der Schwefelverbindungen des Eisens beim Rösten an der Luft.

Die Reactionen, welche beim Rösten der Schwefelverbindungen des Eisens an der Luft eintreten, sind für alle Arten derselben im Wesentlichen zwar dieselben, aber es müssen doch die Veränderungen, welche die wichtigsten, das Einfach- und das Doppel-Schwefeleisen, erleiden, einzeln betrachtet werden:

**Einfach-Schwefeleisen.** — Erhitzt man Einfach-Schwefeleisen zu dunkler Rothgluth, so oxydirt es sich schnell unter Entwicklung von schwefliger Säure. Die Beschaffenheit des Röstopproductes variirt beträchtlich nach der Temperatur, bei welcher der Process ausgeführt wird. Bei niedriger Temperatur bildet sich viel schwefelsaures Eisenoxydul, welches bei höherer Temperatur in schwefelsaures Eisenoxyd ( $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3$ ) und schweflige Säure zerlegt wird und bei einer noch höheren Temperatur den gesammten Gehalt an Säure verliert, so dass als Endproduct allein Eisenoxyd zurückbleibt. Diese Reactionen sind bereits früher erwähnt worden. Dass bei allmählig zunehmender Temperatur das basisch-schwefelsaure Eisenoxyd ( $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3$ ), welches von der Zersetzung des schwefelsauren Eisenoxyduls herrührt, nur einen Theil seiner Säure verliert und noch basischer wird, bevor es sich vollständig zersetzt, ist wahrscheinlich; aber es scheint die Erzeugung eines solchen Salzes während des letzten Theils des Röstopprocesses nicht hinlänglich nachgewiesen, obgleich sie als Factum hingestellt und in Folge davon dem Producte die Formel  $3\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3$  zugetheilt worden ist<sup>1)</sup>.

Plattner hat die Art und Weise erklärt, in welcher die Bildung von

<sup>1)</sup> Grützner, Die Augustin'sche Silberextraction, 1851, S. 54.

schwefelsaurem Eisenoxydul vor sich geht, und nach seiner Ansicht spielt Contact-Wirkung dabei eine grosse Rolle <sup>1)</sup>. Die Erzeugung von Schwefelsäure durch diese Art der Wirkung beim Rösten von Halb-Schwefelkupfer ist bereits ausführlich im ersten Theile dieses Werkes beschrieben worden, und Vieles des dort Erläuterten kann auch auf das Schwefeleisen angewendet werden, bedarf daher hier keiner Wiederholung. Schweflige Säure und Eisenoxydul scheinen sich zuerst zu bilden. Unmittelbar darauf wird die Säure durch Contact mit dem Eisenoxydul und dem Sauerstoff der Luft mehr oder weniger vollständig in Schwefelsäure umgewandelt und das Eisenoxydul grösstentheils in Oxydoxydul. So wie die Schwefelsäure sich bildet, übt sie eine oxydirende Wirkung aus auf das Oxydoxydul und ändert es in Oxyd um, während schweflige Säure frei wird; in derselben Zeit verbindet sich der unverändert gebliebene Theil des Oxyduls mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure und bildet schwefelsaures Eisenoxydul. Dann folgen die Reactionen, durch welche schwefelsaures Eisenoxyd und schliesslich Eisenoxyd gebildet werden. Diese Theorie ist zwar sehr genial, aber der Verfasser zweifelt, dass sie auf hinreichende durch Experimente bewiesene Thatsachen gegründet ist. Es möchte scheinen, dass bei gewöhnlicher Temperatur, beim einfachen Zutritt feuchter Luft, Schwefeleisen durch directe Oxydation beider Elemente in schwefelsaures Eisenoxydul umgebildet wird, indem die Feuchtigkeit hier gerade so die Oxydation befördert, wie beim Rosten metallischen Eisens; ist dies aber der Fall, so darf man mit Recht fragen: Warum sollte nicht auch beim gewöhnlichen Röstprocess, wo Hitze das anregende und befördernde Agens ist, das schwefelsaure Eisenoxydul durch directe Oxydation beider Elemente des Schwefeleisens entstehen können? Nimmt man mit Plattner die directe Bildung und isolirte Existenz von Eisenoxydul im ersten Theile des Processes an, so lässt sich schwer einsehen, warum nicht Schwefelsäure *pari passu* erzeugt werden sollte, zumal jene Oxydationsstufe des Eisens eine starke Base ist. Nimmt man dagegen an, dass beim Röstprocess nicht erst Oxydul, sondern unmittelbar Eisenoxydoxydul aus der directen Oxydation des Eisens im Schwefeleisen hervorgeht, so lässt sich wohl das Entweichen des Schwefels als schweflige Säure begreifen. Sobald einmal Eisenoxydoxydul besteht, so mag immerhin Plattner's Contactwirkung zur Geltung kommen und schwefelsaures Eisenoxydul erzeugen. Es waltet kein Zweifel darüber ob, dass Eisenoxydoxydul stets in grösserer oder geringerer Menge bei allen Röstprocessen in der Praxis erzeugt wird, mögen sie im grossen oder kleinen Maassstabe ausgeführt werden.

**Zweifach-Schwefeleisen.** — Röstet man diese Schwefelverbindung, so findet directe Verbrennung eines Theils Schwefel mit der charakteristischen blassblauen Flamme und eine reichliche Wärmeentwickelung.

---

<sup>1)</sup> Die metall. Röstprocess, S. 133.

lung statt. In allen anderen Beziehungen scheinen die Reactionen mit den bei der Röstung des Einfach-Schwefeleisens eintretenden übereinstimmen, mit der Ausnahme, dass unter günstigen Temperaturverhältnissen Zweifach-Schwefeleisen in der ersten Periode des Processes mehr oder weniger vollständig in Magnetkies umgewandelt werden kann.

## Eisen und Stickstoff.

Vorzüglich in neuester Zeit ist die Ansicht aufgetaucht, dass Stickstoff eine sehr wichtige Rolle bei der Metallurgie des Eisens spiele, ja es ist von Einigen behauptet worden, dass derselbe einen wesentlichen Bestandtheil aller gewöhnlichen Stahlarten ausmache. Es ist der Nachweis der Gegenwart des Stickstoffs durchaus nicht leicht und seine quantitative Bestimmung in der That eine sehr schwierige Sache. Daher rührt es auch, dass die von verschiedenen Chemikern erhaltenen Resultate nicht im Geringsten übereinstimmen, und deshalb ist es nöthig, dieselben hier ausführlicher zu besprechen.

Die Wirkung der Erhitzung des Eisens mit stickstoffhaltigen Substanzen, wie Lederabfällen, Horn, Kaliumeisen-Cyanür ist zwar längst bekannt bei dem Processe des „Eisenhärtens“, aber erst in neuester Zeit auf Grund chemischer Analysen theoretisch beleuchtet worden.

Berthollet fand vor vielen Jahren, dass Eisen, in einem Strom von Ammoniakgas stark erhitzt, spröde wird, ohne, wie er glaubte, an Gewicht zuzunehmen. Thénard <sup>1)</sup> wiederholte später Berthollet's Experiment und kam zu dem Schlusse, dass Ammoniak durch Contact mit Eisen bei hoher Temperatur in Stickstoff- und Wasserstoffgas zerlegt wird, und dass bei diesem Processe das Metall, obgleich es eine bemerkenswerthe Veränderung seiner physikalischen Eigenschaften erleidet, an Gewicht nur sehr unbedeutend zunimmt. Savart <sup>2)</sup> wies nach, dass so behandeltes Eisen um  $\frac{1}{650}$  an Gewicht zunahm, und dass sein specif. Gewicht von 7,78 auf 7,66 sank. Er schrieb die erste Erscheinung der Verbindung des Ammoniaks oder eines seiner Elemente mit dem Metall zu. Despretz <sup>3)</sup> bestätigte Savart's Resultate bezüglich der Zunahme des absoluten und Abnahme des specifischen Gewichts. Das Maximum der Zunahme war unter fünf Experimenten 11,538 und das Minimum 5,046 auf 100 Gewichtstheile Eisen, das Mittel

<sup>1)</sup> Traité de Chim. 1834. 1, p. 434. — <sup>2)</sup> Despretz, Ann. de Chim. et de Phys. 1829. 42. p. 122. — <sup>3)</sup> Op. cit.

798. Diese Experimente dauerten gewöhnlich 6 bis 8 Stunden. Man sandte Porzellanröhren an und die Temperatur entsprach der Rothgluth. Das Eisen wird weiss, spröde, ja selbst zerreiblich, unterliegt weniger der Veränderung in Luft und Wasser als gewöhnliches Eisen. Es wird vom Magneten angezogen und löst sich leicht in Säuren. Zuweilen wird das specifische Gewicht auf 5 reducirt. Häufig machte man die Beobachtung, dass das Volumen des Metalls bedeutend zunahm, während das Gewicht nicht mehr als um  $\frac{1}{1000}$  stieg. Wenn Eisen, welches einer solchen Einwirkung von Ammoniak unterlegen hatte, zur Rothgluth in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt wurde, so entwickelte sich Ammoniak; behandelte man es mit Schwefelsäure, so zeigte sich das frei gewordene Wasserstoffgas mit Stickstoff gemischt, aber es wurde weniger Gas erzeugt als durch ein gleiches Gewicht reinen Eisens, in Folge der Bildung von Ammoniak, welches in grosser Menge in der Lösung nachgewiesen wurde. Despretz bemerkt, dass der kohlige Rückstand, welcher nach der Lösung des mit Ammoniak behandelten Eisens zurückblieb, ein von dem des gewöhnlichen Eisens abweichendes Ansehen hatte, obwohl die Menge des Rückstandes in beiden Fällen ziemlich gleich war.

1840 publicirte Schafhäütl die Resultate von ihm selbst ausgeführten quantitativen Bestimmungen von Stickstoff in Gusseisen. Er benutzte die Methode von Dumas, welche darin besteht, das Eisen im Vacuum zu verbrennen, und eine andere, welche im Wesentlichen mit der von Will und Varrentrapp für stickstoffhaltige organische Substanzen angewendeten übereinstimmte, mit der Ausnahme allerdings, dass er statt Natron eine Mischung von kaustischem Kali und Baryt benutzte<sup>1)</sup>. In dem weissen Roheisen von Maesteg in Süd-Wales fand er 0,76371 Proc. Stickstoff; in grauem Roheisen von Creuzot in Frankreich 0,7202 Proc.; englischem Gussstahl 0,1831 Proc.<sup>2)</sup>, und im Spiegeleisen 1,20 Proc.<sup>3)</sup>.

1850 veröffentlichte Marchand die Resultate einer Forschung bezüglich der Anwesenheit von Stickstoff im Eisen. Er fand, unter Anwendung der Methode Lassaigue's, Stickstoff in zahlreichen Arten Roheisen und in noch grösserem Verhältniss im Stahl, aber niemals im Schmiedeeisen. Die genannte Methode, welcher ausserordentliche Schärfe nachgerühmt wird, besteht darin, dass die stickstoffhaltige Substanz in einer Röhre mit Kalium oder Natrium zur Rothgluth erhitzt wird. Es bildet sich eine Cyanverbindung, welche durch Wasser ausgezogen werden kann; zu dem wässerigen Auszuge setzt man nun zuerst eine Mischung von Eisenchlorür und Chlorid und dann etwas Chlorwasserstoffsäure, worauf sich Berlinerblau niederschlägt. Das Eisen, welches Marchand untersuchte, befand sich im Zustande feinen Pulvers. Bei der besprochenen Methode bildet sich Kaliumeisencyanür (Blutlaugensalz).

Eine Mischung von Kohlenstoff und reinem Eisen, wenn sie auch

<sup>1)</sup> Phil. Mag. 1840. 16, S. 44. — <sup>2)</sup> Op. cit. p. 517, 521, 585. — <sup>3)</sup> Techn. cyclopädie, Prechtl. 1847. 15, S. 64.

Art des Eisens.	Ort.	Stickstoff Proc.
Graues Roheisen . . . .	Rottleberode . . . .	0,009
Ebensolches, andere Probe	" . . . .	0,003
Stahl einer Feile . . . .	England . . . . .	0,014.

Grm. Stahl von der zuletzt erwähnten Feile wurden in Chlor-  
säure unter Anwendung von Wärme gelöst; der Rückstand wog  
m., bestand im Wesentlichen aus Erd-Silicaten mit Kohlenstoff  
und enthielt 0,00047 Grm. Stickstoff.

sechs anderen Versuchen mit englischem, schwedischem und deut-  
sches (letzteres von Mädesprung) wurden genau dieselben Re-  
sultate erzielt. Der mögliche Gehalt an Stickstoff überstieg niemals  
0,02 Proc. Man hatte sich überzeugt, dass die Gegenwart des Eisens  
Genauigkeit der Natronkalk-Methode beeinträchtigte, indem man  
als feines Pulver gemischt mit einer abgewogenen Menge Harn-  
stoffs, wobei man den sämmtlichen in letzterer enthaltenen Stick-  
stoff.

aus schliesst Marchand, dass die Gegenwart des Stickstoffs in Roh-  
Stahl nicht mit absoluter Gewissheit angenommen werden könne,  
dass die Wahrscheinlichkeit nach niemals 0,02 Proc. erreiche, ge-  
beträchtlich weniger betrage, und dass aller Stickstoff, dessen  
Gehalt sicher nachgewiesen werden möge, zu fremden eingeschlosse-  
nen gehöre, die mit keinem grösseren Rechte als wesentliche Be-  
theiligung des Eisens zu betrachten seien, als etwa eingeschlossene  
und endlich, dass wenn kohlenstoffhaltiges Eisen mit Kalium bei  
rother Luft zur Rothgluth erhitzt werde, Stickstoffabsorption unter  
Ausschluss von Cyan stattfinde.

Man untersuchte drei verschiedene Arten Graphits aus Kunstproducten der  
Leuchtgasfabrik unterworfen, ohne dass die geringste Spur Cyan  
enthalten wurde.

Im Jahre 1852 veröffentlichte Buff die Resultate einiger Experi-  
mente, welche er in Liebig's Laboratorium bezüglich stickstoffhalti-  
gen Eisens angestellt hatte<sup>1)</sup>. Er giebt an, dass Eisendraht, in einem  
Strom von Ammoniakgas zur Rothgluth erhitzt, brüchig, krystallinisch  
wurde, während sein Gewicht um 6 Proc. zunahm, sein spe-  
cifisches Gewicht dagegen von 7,416 auf 7,145 reducirt wurde. Bei der  
Behandlung mit Natron-Kalk bildete sich Ammoniak. Wenn Eisenchlorid  
in Ammoniakgas zur Rothgluth erhitzt wurde, so erhielt er Schuppen zä-  
hflüssigen Eisens, welches 0,043 Proc. Stickstoff enthielt, und Eisen,  
auf gleiche Weise aus Eisenoxyd dargestellt wurde, enthielt 0,079  
Proc. Stickstoff. Er fand ferner, dass wenn Eisen mit 1,8 Proc. Kohlen-  
stoff in einem Strom von Ammoniakgas zur Rothgluth erhitzt wurde, es  
seine schwarze Farbe verlor, grau-weiss wurde und 1,159 Proc. Stick-

Anal. d. Chem. u. Pharm. 1852. 83, S. 375.



stoff enthielt; das Eisen, welches zu diesem Versuche genommen wurde, war dargestellt durch Reduction von Eisenoxyd in einem Strome Kohlenoxydgases. Endlich fand er in einem Stücke Roheisen, welches aus Raseisenerz erblasen war, 0,26 Proc. Stickstoff.

Frémy bestätigte die Genauigkeit der von Despretz erlangten Resultate mit Rücksicht auf die Einwirkung des Ammoniaks auf rothglühendes Eisen und zeigte, dass der Stickstoff als solcher, nicht eine Wasserstoffverbindung desselben sich mit dem Eisen verbinde; denn, meinte er, wenn das stickstoffhaltige Eisen in einer Röhre unter einem Strom von Sauerstoffgas zur Rothgluth erhitzt werde, so ändere sich das Metall vollständig in Eisenoxyd um, während Stickstoff frei werde, sich aber keine noch so geringe Spur von Wasser bilde<sup>1)</sup>.

Derselbe prüfte die Einwirkung des reinen und trocknen Stickstoffs auf Eisen und fand, dass „während er sich nur mit grosser Schwierigkeit mit dem Eisen verbinde, welches durch die gewöhnlichen metallurgischen Processe hergestellt sei, diese Vereinigung eher vor sich gehe mit dem Metall im *Status nascens*.“ So erhielt er stickstoffhaltiges Eisen, indem er Stickstoff über Eisenoxyd im Augenblicke seiner Reduction leitete, gleichgültig ob letztere durch Wasserstoff oder Kohlenstoff geschehen war.

Um kleine Stücke Eisendraht durch Ammoniak möglichst vollständig mit Stickstoff zu sättigen, fand es Frémy nöthig, den Gasstrom drei ganze Tage lang über das rothglühende Metall zu leiten. Er sah sich deshalb nach einer schnelleren Methode um und erreichte nach seiner Meinung vollständig dieses Ziel, indem er wasserfreies Eisenchlorür der Einwirkung eines Stroms trocknen Ammoniakgases bei heller Rothgluth aussetzte. Er giebt an, dass dann Chlorammonium entwickelt wird und sich ein sehr merkwürdiges stickstoffhaltiges Salz (*sel amidé*), bildet, welches sofort Wasser zersetzt, unter Bildung von Ammoniak<sup>2)</sup> und Eisenoxyd. Er behandelte circa 200 Grm. Eisenchlorür zu gleicher Zeit auf diese Weise in einem Porzellanrohre. Diese Darstellungsmethode ist übrigens schon vor langer Zeit von Buff<sup>3)</sup> beschrieben worden.

Nach Vollendung des Experiments erscheint das metallische Product im Zustande einer aufgeschwollenen, theilweise geschmolzenen Masse; es ist zuweilen grau, aber oft metallisch weiss und glänzend und als identisch anzusehen mit dem Stickstoff-Eisen, welches nach Despretz's Methode dargestellt ist; es kann leicht gepulvert werden, ist weniger der Oxydation ausgesetzt als reines Eisen, wird nur langsam von Salpetersäure aber heftig von Schwefel- und Chlorwasserstoffsäure angegriffen; bei der Lösung in Säuren bilden sich Eisen- und Ammoniak-Salze. Es wird nicht bei Rothgluth zersetzt, von Sauerstoff nur bei hoher Temperatur angegriffen und dadurch zu Eisenoxyd umgeändert; dagegen wird es einer

<sup>1)</sup> Comp. rend. 1861. 52, p. 322.

<sup>2)</sup> Nicht Wasser, wie unser Original, wohl durch einen Druckfehler, angeht. Anm. d. Bearb.

<sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. 1852. 83. S. 375.

ringen Hitze in einem Strome trockenen Wasserstoffgases unterworfen, sofort zersetzt unter Bildung von Ammoniak, während reines Eisen rückbleibt. Es lässt sich leicht magnetisiren und hält, wie Stahl, den Magnetismus zurück, indessen, wie es scheint, in geringerem Maasse. Wenn Stickstoff-Eisen in einem mit Holzkohle gefütterten Tiegel erhitzt wird, ändert es sich in eine metallische, stahlähnliche Masse um, die grosse Härte erlangt, wenn sie einer gewöhnlichen Härtungsmethode unterworfen wird. Frémy bemerkt, dass wenn der Stickstoff nach diesen Vorgängen noch im Metall vorhanden ist, das letztere sich doch nicht mehr in dem Zustande des früheren einfachen Stickstoffeisens befindet; denn, wenn man in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, so entwickelt sich keine Ammoniak.

Nach Frémy lässt sich das Verhältniss des Stickstoffs in einfachem Stickstoff-Eisen leicht durch den Verlust an Gewicht bestimmen, welchem das Metall erleidet, wenn es in einem Wasserstoff-Strom zur Rothgluth hitzt wird; er fand so, dass die Substanz, welche durch Erhitzung von Selenchlorür in Stickstoff erzeugt wird, 9,3 Proc. Stickstoff enthielt. Das spricht für die Formel  $Fe_3N$ , jedoch ist keine Bürgschaft für die Richtigkeit gegeben, da Frémy selbst bemerkt, dass es nicht sicher sei, ob die erzeugte Verbindung sich im Zustande absoluter Reinheit befände; die Temperatur, bei welcher dies Product gebildet wird, und die es umgebende Wasserstoffatmosphäre können leicht Schwankungen in seiner Zusammensetzung veranlassen.

Frémy fand 9,8 Proc. Stickstoff in einem Stücke Stickstoff-Eisen, welches er dadurch erhalten hatte, dass er ein kleines cylindrisches Stück aus reinen Eisens zwanzig Stunden lang der Einwirkung von Ammoniak in Rothgluth aussetzte.

Derselbe Analytiker prüfte englische, französische und deutsche Sorten von wohlbekannten Hütten und hohem Rufe im Verkehr und entdeckte Stickstoff in allen, wie sich aus der Entwicklung von Ammoniak ergab, wenn trockenes Wasserstoffgas über feine in einem Porzellanrohr enthaltene Feilspäähne des Metalls bei Rothgluth geleitet wurde.

Vor mehreren Jahren schon wurde in dem Laboratorium des Verfassers die Wirkung von Ammoniak auf Eisen bei hoher Temperatur untersucht. Dick war der Experimentator. Porzellan-Röhren wurden angewendet, welche den dünnen in die Form von Spiralen gebogenen Feendraht aufnahmen. Bei einem Versuche, welcher nur  $1\frac{1}{4}$  Stunde gedauert wurde, nahm das Gewicht einer solchen Spirale von 254,17 Grains auf 255,30 Grains zu, während ein anderes Stück geraden dicken Feendrahtes, welches zu gleicher Zeit untersucht wurde, von 302,03 Grains auf 302,60 Grains wuchs; seine Oberfläche war weiss, aber die Veränderung war nur oberflächlich, und beim Biegen fiel der veränderte Theil als Schuppen ab, welche vom Magneten angezogen wurden. Die Spirale war weiss, merkwürdig spröde und auf dem Bruche sehr glänzend. Es wurde ein Stück der letzteren in Chlorwasserstoffsäure, unter

Abschluss der Luft, gelöst, aus der Lösung entwickelte sich bei Zusa überschüssigem Kali deutlich Ammoniak. Ein vergleichender V wurde mit einem unveränderten Drahte derselben Art gemacht, al zeigte sich keine Spur von Ammoniak.

Bouis suchte auf Veranlassung des Generals Morin nach Stic in Schmiedeeisen, Stahl und Roheisen und fand denselben auch in Fällen auf<sup>1)</sup>. Er wandte die Methode an, trockenes Wasserstoffgas das zur Rothgluth erhitzte Metall zu leiten. Das Gas wurde über lange zur Rothgluth erhitzte Säule Bimsstein geführt und dann durc Reihe von Glascylindern, welche mit geschmolzenem Chlorcalcium g waren. Bei allen Versuchen wurden zwei Porzellan-Röhren angew welche in demselben Ofen neben einander lagen, und durch beide g Ströme desselben getrockneten Wasserstoffgases. An jede war eine Wil Röhre angehängt, welche sehr verdünnte Schwefelsäure von bek durch Titriren bestimmter Stärke enthielt. Das zu prüfende l wurde in eine der Röhren gethan, während die andere leer blieb u Controle diente. Bouis giebt an, dass, so oft Eisen oder Stahl in serstoff erhitzt wurde, sich weisser Dampf zeigte, welcher die sauren sungen durchdrang, ohne sich zu condensiren; dieser Dampf hatte starken Geruch nach verbrannter organischer Substanz, indessen ver den von dem nach brennendem Horn, und hielt nur wenige Augen an. Das Wasserstoffgas entzog den Stickstoff nur der Oberfläch Metalls sehr schnell; denn wenn Stahlstäbe, welche der Einwirkung Wasserstoffgas einen ganzen Tag lang ausgesetzt gewesen waren, feilt und wieder untersucht wurden, so entwickelte sich ebenso viel s stoff als Ammoniak, wie beim vorhergehenden Versuche. Hieraus sch Bouis, dass die quantitative Bestimmung des Stickstoffs auf diese l nur erfolgen kann, wenn das Metall im Zustande sehr feiner Verthe angewendet, oder der Process sehr lange fortgesetzt wird<sup>1)</sup>.

Im Folgenden sind die von Bouis erhaltenen Resultate zusam gestellt:

---

<sup>1)</sup> Comp. rend. 1861. 52, p. 1195.

t des Metalls.	Stickstoff in Proc.	Bemerkungen.
Krupp (Stahlfeder)	0,085	Wasserstoffgas war schlecht gereinigt und schlecht getrocknet.
. . . . .	0,011	Sehr dünn und vor dem Versuche mit Aether gewaschen.
in Blättchen . . . .	0,059	Die Oberfläche hatte 380 □ Ctm.
. . . . .	0,037	Zahlreiche Blasen ( <i>beaucoup de boursoufflures</i> ).
gefeilt . . . . .	0,031	
von Jackson . . .	0,058	In sehr feinen Spähnen von einer Hobelmaschine.
ahl . . . . .	0,12	In sehr feinen und dünnen Spähnen.
(fer doux) in Blättchen	0,18	Oberfläche von 200 □ Ctm.
aht . . . . .	0,14	350 Mètres Länge.
Roheisen in kleinen		
. . . . .	0,15	Sehr hart und manganreich.
oheisen in Stücken .	0,00	Das Gewicht variierte nicht.

Es giebt endlich an, dass er sehr geringe Mengen Stickstoff auch in Rückständen gefunden habe, welche durch die Einwirkung von der Jod auf Gussstahl von Jackson und Krupp oder auf Wootz erhalten worden waren.

Deignault hat das Verhältniss des Stickstoffs in verschiedenen Eisen nach zwei Methoden bestimmt. Bei der ersten machte er die Untersuchung nach dem Volumen, grade wie bei der ursprünglichen Stickstoffanalyse für organische Verbindungen. Das Metall wird als Draht ohne in die Mitte eines gläsernen Verbrennungsrohres geschüttet, mit Kupferfolie umgeben ist, und deren eines Ende mit einem Sauerstoff-Generator in Verbindung steht, während das andere mit einem Zugsrohre versehen ist, welches in eine Quecksilberwanne mündet. Das Metall wird mit Zinnober gemischt, welches sich auch noch beim Kohlensäure-Generator erstreckt. Zuerst wird alle atmosphärische Luft vollständig aus dem Verbrennungsrohre ausgetrieben durch Strom von Kohlensäure, worauf man letzteren unterbricht und das Zugsrohr mit einem eingeschalteten Gefässe mit kaustischer Kalilauge in Verbindung setzt. Nun wird das Metall erhitzt und der Dampf in Dampfform nach und nach darüber geleitet. Ist die

Operation vollendet und das Verbrennungsrohr abgekühlt bis unter Rothglühhitze, so wird ein Strom trockenen Kohlensäuregases durchgelaßt, um das noch etwa zurückgebliebene Stickstoffgas in das Quecksilbergefäß zu treiben.

Nach dieser Methode fand man in einem nach dem Process von Despretz bereiteten Stickstoff-Eisen 2,66 Proc. Stickstoff, in einer Gussstahlprobe 0,057 Proc., in einem Schmiedeeisendrahte 0,124 Proc. und in einem anderen ähnlichen Drahte 0,068 Proc.

Bei der zweiten Methode gewann Boussignault den Stickstoff in der Form von Ammoniak<sup>1)</sup>. Das Eisen wird bei dieser Methode in Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, und die Lösung unter Zusatz von Kali oder Kalk im Ueberschuss in einem grossen Kolben, welcher mit einer passenden Condensationsvorrichtung verbunden ist, gekocht. Das Destillat untersucht man in einzelnen Parthien von 50 CC. auf Ammoniak. Es ist hierbei von Wichtigkeit, dass das Kali vollständig frei sei von Stickstoff oder stickstoffhaltigen Verbindungen; es würde sonst stets etwas Ammoniak durch die Einwirkung des niedergeschlagenen Eisenoxyduls erzeugt werden. Die Schwierigkeit, Kali hinlänglich frei von solchen schädlichen Beimengungen zu erhalten, empfiehlt es, Kalk anzuwenden. Das Ammoniak, welches in das Destillat übergeht, wird durch eine titrirte Lösung von Schwefelsäure bestimmt. Wird dieser Process gut ausgeführt, so scheint zuweilen der gesammte Stickstoff in Form von Ammoniak ausgetrieben zu werden. Folgendes sind einige der von Boussignault erhaltenen Resultate, bei welchen wir die zuletzt beschriebene Methode als den nassen Weg, die erste als Zinnober-Methode bezeichnen wollen.

	Stickstoff in Proc.
Stickstoffeisen, nach Despretz's Methode erzeugt, auf nassem Wege . . .	2,655
desgl., " " " " n. d. Zinnobermethode	2,660
Gussstahl, . . . . . auf nassem Wege . . .	0,012
desgl. . . . . n. d. Zinnobermethode	0,057
Reines Eisen, nach Péligot's Vorschrift dargestellt, auf nassem Wege	—
Draht (Schmiedeeisen) . . . . . desgl.	0,0076
Klavier-Draht (Berliner-Saite) . . . . . desgl.	0,0070
desgl. . . . . desgl.	0,0086
Stahl von Krupp . . . . . desgl.	0,022

Aus allen diesen Experimenten kann man nun wohl schliessen, dass erstens Stickstoff sich mit Eisen verbindet, zweitens, dass seine Gegenwart sowohl im Roheisen, als im Schmiedeeisen und Stahl nachgewiesen ist, und drittens, dass dieser Stoff, wenn er in merklichen Mengen im Eisen vorhanden ist, einen nachweisbaren Einfluss auf dessen physikalische Eigenschaften ausübt.

Anm. d. Bearb. Wenngleich die erwähnten Versuche nachweisen, dass

<sup>1)</sup> Comp. rend. 1861. 53, p. 77.

isen besonders im Zustande des Eisenchlorürs beim Erhitzen in Ammoniak bei gewissen Temperaturen sich mit Stickstoff verbindet und seine physikalischen Eigenschaften hierdurch geändert werden, so sind doch Frémy's Ideen, nach welchen Stickstoff (mit Kohlenstoff zu einem Radikal verbunden) wesentlichen Theil an der Constitution des Roheisens, Stahls und Stabeisens nehmen soll, zum Mindesten sehr problematisch, zumal, wie Rammelsberg<sup>1)</sup> richtig bemerkt, die Bedingungen bei der Darstellung von Roheisen und Stahl ganz andere als die oben erwähnten sind. Der Streit zwischen Frémy und Caron, welcher in den Compt. rend. des Années 1861 gefunden wird, weist schon nach, wie wenig Vertrauen die mit der Praxis vertrauten Männer der neuen Theorie schenken.

Rammelsberg prüfte in Folge der Frémy'schen Hypothese, das Eisen für die Rohstahldarstellung geeignetste Material, ein aus Spatheisenstein mit Holzkohlen erblasenes Spiegeleisen. Er löste mehrere Pfunde desselben in verdünnter Schwefelsäure auf und untersuchte die Lösung und den zurückgebliebenen kohligen Rückstand auf Stickstoff. Aus der Lösung wurde der grösste Theil des Eisenvitriols auskrystallisirt und die Mutterlauge dann mit Kalkhydrat destillirt. Dadurch wurde in der That etwas Ammoniak erhalten und in der Form von Platinsalmiak bestimmt. Allein bei dem daraus berechnete Stickstoff betrug 0,002 Proc., wohl eine zu geringe Menge, um sie für wesentlich zu halten. Dagegen ergab der Rückstand, weder beim Erhitzen mit Kalilauge, noch mit Natronkalk Ammoniak. Auch derjenige kohlige Rückstand, welcher beim Auflösen von Roheisen mit Hilfe eines elektrischen Stromes nach Weyl's Methode erhalten wurde, gab ein negatives Resultat.

Von grosser Wichtigkeit ist die Bemerkung Rammelsberg's, dass solche Rückstände nach dem Liegen an der Luft während einiger Tage beim Behandeln mit Kalilauge Ammoniak entwickelten, welches sie offenbar aus der Luft absorbirt hatten. Dasselbe ergab sich für zerkleinertes Spiegeleisen. Mit Wasser abgespült, mit Kalilauge erhitzt, ergab dasselbe kein Ammoniak; hatte es aber einige Tage an der Luft gelegen, so konnte man eine merkliche Menge Ammoniak erhalten. Wie leicht kann daher ein Ammoniakgehalt erst durch die Analyse, d. h. durch die feine Zersetzung des Eisens bewirkt, und wie leicht kann dann fälschlich auf Stickstoffgehalt des Eisens geschlossen werden!

Es muss schliesslich noch auf die Untersuchungen von Ullgren hingewiesen werden<sup>2)</sup>, welcher die zweckmässigste Methode zur Ermittlung des Stickstoffs, sowohl im Eisen, als in dem beim Lösen zurückbleibenden kohligen Rückstand ausfindig zu machen bemüht war und zu dem Resultate gelangte: dass neutrales Kupferchlorid das beste Lösungsmittel sei, weil hierdurch das Ammoniak nur in einer Flüssigkeit gesammelt werde, und man nicht mit der Schwierigkeit, eine vollständig ammoniakfreie

<sup>1)</sup> Monatsber. d. Königl. Preuss. Akad. d. Wissensch. z. Berlin. Decemb. 1862.

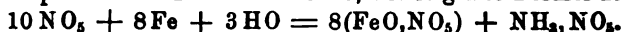
<sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. 1862. 124, S. 70.

Salzsäure zu erhalten, zu kämpfen habe, während für den kohligen Rückstand sich eine Verbrennung mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd empfehle; wogegen Boussignault's Methode, Natronkalk anzuwenden, zu verwerfen sei, weil die Temperatur, bei welcher die Graphitkohle oxydirt werde, weit über der liege, bei welcher das Ammoniak unzersetzt bestehen könne.

**Salpetersaures Eisenoxydul** (*Nitrate of protoxide of iron*),  $\text{FeO}, \text{NO}_5$ . — Es wird durch Lösung von Schwefeleisen in verdünnter kalter Salpetersäure dargestellt. Gegen das Ende der Operation kann man die Flüssigkeit, um die Säure vollständig zu sättigen, etwas erhitzen. Schwefelwasserstoff wird frei, das Eisen oxydirt sich also auf Kosten des im Wasser enthaltenen Sauerstoffs. Die Lösung ist grünlich blau und giebt bei der Verdampfung im Vacuum blassgrüne Krystalle, welche sehr löslich in Wasser sind. Bei Gegenwart überschüssiger Säure zersetzt sich die Lösung leicht in der Wärme, während eine Lösung des neutralen Salzes sich erst bei etwa  $100^\circ \text{C}$ . zersetzt, wobei sich Stickstoffoxyd ( $\text{NO}_2$ ) entwickelt und ein basisches salpetersaures Oxydsalz niederschlägt<sup>1)</sup>.

Wenn man das Schwefeleisen durch metallisches Eisen ersetzt, so bildet sich Ammoniak.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Eisen variirt sehr nach deren specifischem Gewicht<sup>2)</sup>. Das Metall löst sich in Säure vom specifischen Gewicht 1,034 ohne Gasentwicklung, indem sich salpetersaures Eisenoxydul und salpetersaures Ammoniak bildet, wie folgende Formel zeigt:



Salpetersäure vom specif. Gew. 1,073 löst Eisen langsam, aber nicht ohne merkliche Entwicklung von Gas, und die Lösung enthält sowohl salpetersaures Eisenoxyd, als salpetersaures Eisenoxydul und salpetersaures Ammoniak.

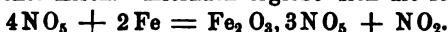
Salpetersäure vom specif. Gew. 1,115 löst Eisen unter Bildung von salpetersaurem Eisenoxyd ohne das entsprechende Ammoniaksalz, so dass sich also letzteres nur bildet, wenn salpetersaures Eisenoxydul entsteht.

Durch Einwirkung einer Säure von höherem specifischen Gewichte als 1,115 wird stets ausschliesslich salpetersaures Eisenoxyd erzeugt. Indessen ist die Zusammensetzung dieses Salzes nach den besonderen Bedingungen, unter welchen es gebildet wurde, sehr verschieden. So richtet sich nach der Länge der Zeit, in welcher die Säure auf das Metall einwirkt, die Bildung von mehr oder weniger basischen Salzen, welche gelatiniren und sich durch Digeriren mit Wasser bei  $40^\circ \text{C}$ . im Verlauf von 24 Stunden auflösen. Um die Bildung basischer Salze, welche die Darstellung des neutralen Salzes erschwert, zu verhindern, muss man das Eisen aus der Säure nehmen, sobald die Reaction schwächer zu werden beginnt.

<sup>1)</sup> Berzelius, Tr. 3, p. 573.

<sup>2)</sup> Das Folgende schliesst sich im Wesentlichen an den interessanten Aufsatz von Scheurer-Kästner: Recherches sur les Azotates de Fer. Ann. de Chim. et de Phys. 3. s. 55, p. 330 — 342. 1859, und 3. s. 65, p. 110. 1862.

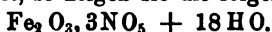
**Salpetersaures Eisenoxyd** (*Nitrate of sesquioxide of iron*),  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{NO}_3$ . — Durch Einwirkung von Salpetersäure von 1,332 specif. Gewicht auf eine angemessene Menge metallischen Eisens erhält man eine Lösung, deren specif. Gew. = 1,580 ist und welche beim Abkühlen das genannte Salz in feinen rechtwinkligen Säulen von brauner, durch eingeschlossene Mutterlauge erzeugter Farbe absetzt. Werden diese Krystalle zwischen Fliesspapier getrocknet, so erscheinen sie fast farblos. Die Verhältnisse, welche als die besten empfohlen werden, um die schönsten Krystalle zu erhalten, sind: 4 Aequivalente Salpetersäure von 1,332 specif. Gew. und 2 Aequivalente Eisen. Hiernach ergibt sich die folgende Reaction:



Die Wirkung der Säure ist sehr energisch und die Lösung ist in etwa einer halben Stunde vollendet.

Man darf übrigens zur Bildung des neutralen Salzes in der Praxis nicht genau das Verhältniss von Säure und Eisen nach der angegebenen Formel anwenden, weil man sonst wegen der Verdampfung eines kleinen Theils Säure durch die bei der Lösung freiwerdende Wärme ein etwas basisches Salz erhält.

Die Krystalle sind sehr zerfliesslich und lösen sich in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol zu braunen Flüssigkeiten, welche durch Zusatz von Salpetersäure farblos werden; werden sie in einem Strom von Wasserstoffgas getrocknet, so zeigen sie die folgende Zusammensetzung:



Bei Lösung der Krystalle tritt eine beträchtliche Temperaturerniedrigung ein. In der Hitze wird das Salz sehr leicht zersetzt. Bei  $50^\circ\text{C}$ . entwickelt sich Salpetersäuredampf, und schon unter Rothgluth wird die gesammte Säure ausgetrieben, während reines Eisenoxyd zurückbleibt. In einem Glasrohre hermetisch verschlossen verändert sich das Salz weder bei  $100^\circ\text{C}$ ., noch wenn es dem Sonnenlichte ausgesetzt wird<sup>1)</sup>. Kocht man eine wässerige Lösung des Salzes, so schlägt sich ein unlösliches basisches Salz nieder. Alle salpetersauren Eisenoxydsalze, sowohl lösliche als unlösliche, werden vollständig durch Kochen in Wasser mit kohlensaurem Kalk zersetzt.

Das salpetersaure Salz von der Formel:  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{NO}_3$  kann dargestellt werden durch Lösung einer entsprechenden Menge Eisenoxydhydrat in einer Lösung des vorher beschriebenen neutralen Salzes. Wenn man die Lösung dieses Salzes vorsichtig zwischen  $30^\circ$  und  $40^\circ\text{C}$ . abdampft, so wird sie dick und syrupartig und geht endlich in eine amorphe, schimmernde, schwarze Masse über. Es ist in allen Verhältnissen in Wasser löslich, aber unlöslich in Salpetersäure, welche es als einen ockrigen Niederschlag aus seinen wässerigen Lösungen fällt. Bei längerem Contact mit Salpetersäure wird es in das neutrale Salz übergeführt.

<sup>1)</sup> Man vergl. die citirten Abhandlungen von Scheurer-Kestner, besonders *Nouvelles Recherches sur l'Azotate Ferrique*. Ann. d. Chim. et de Phys. 3. s. 65, p. 110. 1863.



Das salpetersaure Salz von der Formel:  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{NO}_5$ , kann auf dieselbe Weise wie das vorige dargestellt werden, welchem es übrigens auch in den meisten anderen Beziehungen vollständig gleicht.

Kocht man die Lösungen der bereits beschriebenen salpetersauren Eisenoxydverbindungen, so werden beziehungsweise folgende drei basische Salze niedergeschlagen von der Zusammensetzung:

1.  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{NO}_5 + \text{HO}$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{NO}_5 + \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{HO}$ .
2.  $3\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{NO}_5 + 2\text{HO}$  „  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{NO}_5 + 2(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{HO})$ .
3.  $4\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{NO}_5 + 3\text{HO}$  „  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{NO}_5 + 3(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{HO})$ .

Wildenstein<sup>1)</sup> und Hausmann<sup>2)</sup> erhielten Krystalle, welchen sie die Formel  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{NO}_5 + 12\text{HO}$  zutheilten. Jener giebt an, sie seien würfelförmig, dieser säulenförmig, und das Letztere stimmt überein mit der Angabe von Scheurer-Kestner und ebenso mit einer Beobachtung Vauquelin's<sup>3)</sup>, welche farblose Krystalle von der Form rechtwinkliger Säulen erhielten, als sie Salpetersäure mit Eisenhammerschlag mehrere Monate in Berührung liessen. Wildenstein's Würfel waren wasserhell und hatten sich sehr langsam aus einer Lösung abgesetzt, welche dadurch dargestellt worden war, dass man wenig verdünnte Salpetersäure mit Eisen sättigte und bis zum specifischen Gewicht von 1,5 eindampfte.

Scheurer-Kestner erhielt hermetisch verschlossene Glasröhren mit basischen salpetersauren Eisenoxydsalzen ( $\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{NO}_5$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{NO}_5$ ) lange Zeit auf  $100^\circ\text{C}$ .<sup>4)</sup> Nach Verlauf von wenigen Stunden veränderten sich beide basische Salze beträchtlich, indem sie von braunrother in ziegelrothe Farbe übergingen. Die Flüssigkeit erschien bei durchfallendem Lichte klar, bei reflectirtem trübe. Beim Oeffnen der Glasröhren wurde kein Geruch nach Salpetersäure bemerkt. Indessen hatten die basischen Salze neue Eigenschaften erlangt. Ein Tropfen Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure oder eine Lösung von schwefelsaurem Kali oder Natron, bewirkte darin einen Niederschlag, während vor der Erhitzung nur starke Salpeter- oder Chlorwasserstoffsäure Niederschläge hervorbrachten. Nachdem das drittel-salpetersaure Eisenoxyd ( $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{NO}_5$ ) in der beschriebenen Weise 72 Stunden lang einer Hitze von  $100^\circ\text{C}$ . ausgesetzt gewesen war, enthielt die von dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit neutrales salpetersaures Eisenoxyd ( $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{NO}_5$ ), wogegen bei weiterer Verlängerung der Erhitzung bis auf 144 Stunden sich keine Veränderung zeigte. Hiernach erleiden nur die beiden basischen Salze unter den angegebenen Verhältnissen Veränderungen. Der Niederschlag, welcher durch schwefelsaures Natron hervorgerufen war, wurde zuerst auf unglasirtem Porzellan und dann in einem Strome trockener Luft getrocknet, worauf er in Form kleiner schwarzer Plättchen erschien, welche unlöslich in concentrirten Säuren waren, aber sehr löslich in reinem Wasser, womit sie eine bei reflectirtem Licht klare, bei durchfallendem Licht

<sup>1)</sup> L. u. K. Jahresber. 1861, S. 307. — <sup>2)</sup> Ibid., 1853, p. 371. — <sup>3)</sup> Berzelius, Tr. 3, p. 592. — <sup>4)</sup> Ann. de Chim. et. de Phys. 3, s. 57, p. 231. 1859.

trübe Lösung gaben. Diese Lösung zeigte nicht mehr die für Eisensalze charakteristischen Reactionen mit Eisencyanür- und Sulfocyanalsäuren, gab aber Niederschläge mit Säuren und schwefelsaurem Natron. Das niedergeschlagene Oxyd hatte die Zusammensetzung:  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ , und das nach der Erhitzung von 144 Stunden erhaltene zeigte dieselbe Formel. Es werden also die basischen salpetersauren Eisenoxysalze durch Hitze in neutrale salpetersaure Salze und Eisenoxydhydrat zerlegt. Die basischen Salze erleiden durch lange Einwirkung des Sonnenlichtes (nicht im Dunkeln) gleichfalls eine Zersetzung, und die abgeschiedenen Flüssigkeiten können durch Schwefelsäure oder schwefelsaures Natron gefällt werden.

Es kann die Beschreibung der salpetersauren Salze des Eisens nicht geschlossen werden ohne einige Bemerkungen über die Passivität des Eisens. Das ist ein sehr merkwürdiger und interessanter Gegenstand, der vielleicht noch einmal von grossem Einfluss auf die Praxis werden kann. Viele und tüchtige Beobachter haben sich damit beschäftigt, und noch sind noch viele damit im Zusammenhange stehende Erscheinungen unerklärt. Eisen löst sich sehr schnell in Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,384; wenn aber die Flüssigkeit sich ihrer Sättigung nähert, so wird das Metall glänzend, und, wie man zu sagen pflegt, passiv, d. h. es findet ferner keine Einwirkung mehr darauf statt. Man kann es herausnehmen und in Säure von geringem specifischen Gewicht versetzen, ohne dass Gasentwicklung stattfindet; wird es aber in Berührung mit einem anderen Stück Eisen in die Säure getaucht, so wird es sofort, wie im Anfange angegriffen. Wenn es jetzt herausgezogen und in eine Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd gelegt wird, so erhält es nach wenigen Augenblicken seine Passivität wieder. Scheurer-Kestner wies nach, dass die Passivität des Eisens nicht vom grösseren oder geringeren Grade der Sättigung der Säure abhängt. Schönbein stellte fest, dass Eisen, welches durch rauchende Salpetersäure passiv gemacht ist, diese äussere Eigenschaft selbst dann noch beibehält, wenn es der Luft mehrere Stunden, ja Tage lang ausgesetzt worden ist; und Buff gab an, dass es seine Passivität verliere, wenn alle Säure abgewaschen werde. Eisenrath, welcher in kalter Salpetersäure von 1,5 specif. Gew. passiv ist, entwickelt Gas bei einer Temperatur nahe an  $80^\circ \text{C}$ .<sup>1)</sup>

---

<sup>1)</sup> Gmelin, Handb. 1, S. 355 bis 362, wo alle bis 1848 veröffentlichten Tatsachen über diesen Punkt gesammelt sind.

## Eisen und Phosphor.

Eisen und Phosphor verbinden sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur; aber wenn Phosphor mit rothglühendem Eisen in Berührung kommt, so tritt chemische Verbindung unter Verstärkung der Glüherscheinung.

**Phosphoreisen von der Zusammensetzung:  $\text{Fe}_{12}\text{P}$ .** direct auf eben beschriebene Weise erhaltene Product entspricht die Formel; es ist leicht schmelzbar und dann sehr flüssig; es durchdringt die Wandungen von Thontiegeln. Der Verfasser hat viele Proben desselben auf einmal dargestellt, indem er Stückchen Phosphor auf kleine Schnitzel dünnen Eisenbleches oder Eisendrahtes, oder auf Eisenfeilespäne, welche in Tiegeln zur Rothgluth erhitzt waren, fallen liess, wobei Luftzutritt so vollständig wie möglich abgesperrt wurde. Dieser Process ist indessen verschwenderisch zu nennen, denn ein grosser Theil des Phosphors entweicht dabei, mag man auch noch so viel Vorsicht anwenden. Es gelang nicht, auf diese Weise viel mehr als 8 Proc. Phosphor in Eisen überzuführen. In einem ziemlich grossen Stücke wurden 8 Proc. Phosphor nachgewiesen und in einem anderen von Hochstätter Laboratorium des Verfassers aus Eisendraht dargestellten 8,28 Proc. Obwohl ein Theil des letzteren nochmals in ähnlicher Weise mit Phosphor behandelt wurde, so stieg der Gesamtgehalt daran doch nur auf 8,4 Proc. Es ist wohl möglich, dass die so erhaltenen Producte nur aus Eisen bestehen, welches eine phosphorreichere Verbindung, etwa  $\text{Fe}_4\text{P}$  in Lösung oder feiner Vertheilung enthält. Die Thatsache, dass sie in ausgebildeten Krystallen erhalten wurden, ist kein Beweis für das Gegentheil; denn Professor Josiah Cooke hat z. B. gezeigt, dass Legierungen von Antimon und Zink in sehr verschiedenen Verhältnissen doch dieselbe Krystallform haben.

Eine auf die angegebene Weise, durch directe Verbindung hergestellte Probe, welche im Tiegel abgekühlt war, hatte folgende Charaktere: Die obere, flache Decke war sehr krystallinisch und zeigte kleine, schmale, in einander geflochtene Krystalle; Aehnliches konnte man auch an der übrigen Aussenfläche ringsherum bemerken. Als das Stück zerbrochen wurde, fand man ausgezeichnet schöne, glänzende und irisirende säulenförmige Krystalle nach der Mitte zu, wo sich viele Hohlräume setzten. Diese Krystalle, sowie diejenigen, welche sich an den schmalen Seiten des Stückes fanden, hatten meist an der Oberfläche eine blaue Farbe, wie eine angelassene Uhrfeder<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Professor Miller in Cambridge untersuchte diese Krystalle näher und fand sie in quadratischen Säulen bestehend, mit ausserordentlich glänzenden und ebenen Flächen, ohne eine Spur von Endflächen irgend welcher Art. Sie sind meistens mit den beiden Enden an der krystallinischen Grundmasse festgewachsen.

Der Bruch war sehr uneben und verwirrt krystallinisch, zeigte sofort nach der Herstellung eine grauweiße Farbe, lief aber bald etwas an und erschien dann mehr röthlich grau. Diese Phosphorverbindung des Eisens lässt sich leicht pulverisiren, ist sehr hart, wird schwach von Feldspath, durchaus nicht von Apatit geritzt und stark vom Magneten angezogen. Das specifische Gewicht eines der Masse entnommenen Stückes war 7,245. Ihre Zusammensetzung lässt sich durch die Formel  $\text{Fe}_2\text{P}$  ausdrücken. Das Phosphoreisen ist in kalter oder heisser Chlorwasserstoffsäure nur theilweise löslich unter Entwicklung von Wasserstoff und Zurücklassung eines schwarzen Pulvers. Dieser Rückstand befindet sich in Zustande äusserst feiner Zertheilung, so dass er sich sehr langsam absetzt und leicht durch das Filtrum geht. Verdünnt man die heisse concentrirte saure Lösung, in welcher der Rückstand aufgeschwemmt ist, so kann man einen Geruch nach Phosphorwasserstoff deutlich wahrnehmen; aber wenn dieselbe Lösung im kalten Zustande verdünnt wird, lässt sich nichts von einem solchen Geruche bemerken. Nach dem Absetzen zeigte der Niederschlag, wenn er mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet worden war, eine dunkelbraune Farbe. Erhitzte man ihn vor dem Löthrohr, so zeigte er eine blaue Färbung der Flamme und entwickelte Geruch nach Phosphor, konnte auch zu Kugeln von Phosphoreisen geschmolzen werden. Das Phosphoreisen wurde vollständig beim Digeriren mit heisser Schwefelsäure zersetzt, wobei sich schweflige Säure entwickelte und ein fäimiges weisses Präcipitat von schwefelsaurem Eisenoxyd entstand. Es löst sich nur theilweise in verdünnter Schwefelsäure unter Bildung eines ähnlichen Rückstandes, wie der von der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure herrührende. Langsam, aber vollständig löst es sich in starker Salpetersäure oder in Königswasser, auch in verdünnter Salpetersäure löst es sich bei Anwendung von Hitze. Weder eine kalte, noch eine heisse wässrige Lösung von Kali übt eine Einwirkung auf das Phosphoreisen aus. Schmilzt man es mit dem dreifachen Gewicht an kohlen saurem Natrium bei Rothgluth, so wird ein schwarzes Product erzielt, welches magnetisch ist und bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure den Geruch nach Phosphorwasserstoff entwickelt. Nach achttägiger Einwirkung einer Lösung von Kupferchlorid auf das Phosphoreisen und Entfernung des niedergefallenen metallischen Kupfers mittelst verdünnter Salpetersäure blieb ein krystallinisches Pulver zurück, welches 85,06 Proc. Eisen enthielt. Das entspricht ungefähr der Formel  $\text{Fe}_6\text{P}$ .

**Phosphoreisen von der Zusammensetzung:  $\text{Fe}_6\text{P}$ , wird durch Erhitzung von Halb-Phosphoreisen ( $\text{Fe}_3\text{P}$ ) dargestellt.**

Brach man sie los, so zeigten die Enden sehr schlechte, häufig durch muschelförmigen Bruch unterbrochene Spaltungsflächen. Beim Herausbrechen eines Krystalls fand sich die Oberfläche zweier Flächen, welche freigelegen hatten, goldgelb, die der beiden anderen sinnweis, woraus zu folgen schien, dass letztere Spaltungsflächen waren; letztere reflectirten das Licht nicht so gut als erstere, aber immerhin besser als die beim Durchbrechen am Ende erzeugten.

**Phosphoreisen von der Zusammensetzung:  $\text{Fe}_3\text{P}$ .**

Nach Berzelius erhält man dieses Phosphoreisen durch Reduction von phosphorsaurem Eisenoxydul ( $2\text{FeO}, \text{P O}_5$ ) mit einem Viertel Gewichtstheil Holzkohle bei hoher Temperatur (im Schmiedefeuer). Es muss hierbei das phosphorsaure Salz im Ueberschuss vorhanden sein, weil sonst der Kohlenstoff einen Theil Phosphor austreiben, und sich eine Art Roheisen bilden würde <sup>1)</sup>. Die Hälfte des Phosphors verflüchtigt sich. Struve erhielt dieses Phosphoreisen durch starke  $1\frac{1}{4}$  Stunden lange Erhitzung von phosphorsaurem Eisenoxyd in einem mit Zuckerkohle gefütterten Tiegel innerhalb eines Gebläseofens.

Nach Berthier bildet es sich, wenn man (bei  $150^\circ$  Wedgewood's Pyrometer) 1 Thl. Eisenoxyd mit 2 oder 3 Thln. einer Mischung von 0,5 phosphorsaurem Kalk, 0,25 Quarz und 0,25 Boraxglas in einem mit Kohle gefütterten Tiegel erhitzt <sup>2)</sup>. Es soll weisser als Stahl sein, glänzend, körnigkrystallinisch, sehr hart und spröde, einer hohen Politur fähig, nicht (oder nach Struve sehr schwach) magnetisch, leichter flüssig als Gusseisen, und etwas weniger leicht als Kupfer. Sein specifisches Gewicht ist 6,7. Weder Chlorwasserstoffsäure noch verdünnte Schwefelsäure greifen es an, und nach Berzelius löst es sich nur schwierig in starker Salpetersäure und Königswasser.

Dieses Phosphoreisen ist im Laboratorium des Verfassers von Hochstätter untersucht worden. Es war nach Berzelius' Process dargestellt worden, nur mit dem Unterschiede, dass statt des phosphorsauren Eisenoxyduls phosphorsaures Eisenoxyd angewendet wurde. Die Angaben von Berzelius sind in jeder Beziehung für richtig befunden worden; dagegen weichen die von Struve gefundenen Resultate ab. Nach Letzterem soll es leicht in Königswasser und auch in Chlorwasserstoffsäure dann vollständig löslich sein, wenn man es lange Zeit in dieser kocht, wobei die Hälfte Phosphor als Phosphorsäure in Lösung ginge; indessen giebt er nicht an, was aus der anderen Hälfte wird. Durch Rösten geht es in basisches phosphorsaures Eisenoxyd über. Derselbe Chemiker giebt an, dass dies Phosphoreisen stets zurückbleibe, wenn irgend eine Phosphoreisenverbindung, welche mehr Phosphor enthält, stark erhitzt wird. Es schmilzt leicht vor dem Löthrohr und hält seinen Phosphor lange Zeit, selbst in der Oxydationsflamme zurück <sup>3)</sup>. Das Phosphoreisen von der Zusammensetzung  $\text{Fe}_3\text{P}$  soll sich endlich bilden, wenn man Stückchen Phosphor auf rothglühende Eisenfeilspähne wirft <sup>4)</sup>. Hierüber kann der Verfasser nur sagen, dass es ihm nicht gelungen ist, die Wahrheit dieser Angabe zu bestätigen, obschon er den Phosphor nicht gespart hat, und dass dieselben negativen Resultate bei mehreren in verschiedenen Jahren gemachten Experimenten erhalten wurden.

<sup>1)</sup> Berzelius, 2, S. 690. — <sup>2)</sup> Tr. 2, p. 201. — <sup>3)</sup> Berzelius, 2, S. 691. — <sup>4)</sup> Gmelin, Handb. 5, S. 222.

**Halbphosphoreisen** (*Diphosphide of iron*),  $\text{Fe}_2\text{P}$ . — Nach Schrötter wird Eisen im pulverförmigen Zustande, z. B. das bei der Reduction von Oxyd durch Wasserstoff erhaltene, unter Feuererscheinung in Halbphosphoreisen umgewandelt, wenn es in Phosphordampf zur kaum beginnenden Rothgluth erhitzt wird <sup>1)</sup>.

Es wird als graue, etwas gesinterte, unmagnetische Masse beschrieben, welche weder von Chlorwasserstoffsäure noch von Salpetersäure (?) angegriffen wird und erhitzt mit der Flamme des Phosphors brennt. Nach Struve soll es sich unter Anwendung von Hitze langsam in den genannten Säuren lösen, wobei  $\frac{3}{5}$  des Phosphors als Phosphorsäure in Lösung gehen; Jod hat keine Einwirkung darauf <sup>2)</sup>. Unter einer Boraxdecke bis zum Schmelzpunkt des Gusseisens erhitzt, entwickelt es Phosphor und lässt eine gut geschmolzene, dunkel eisengraue, sehr spröde, nicht magnetische Masse von feinkörnigem Bruche und einem specifischen Gewichte von 6,28 zurück, welche weder von Chlorwasserstoffsäure, noch Salpetersäure angegriffen wird und deren Zusammensetzung der Formel  $\text{Fe}_2\text{P}$  entspricht <sup>3)</sup>.

**Phosphoreisen, zusammengesetzt nach der Formel:**  $\text{Fe}_2\text{P}_2$  (?). — Struve giebt an, dass diese Verbindung entsteht, wenn phosphorsaures Eisenoxyd einem Strome von Wasserstoffgas bei Weissgluth ausgesetzt wird. Er beschreibt es als eine ungeschmolzene, grau-weiße metallisch glänzende Masse, welche vom Magneten nicht angezogen wird. Es verändert sich nicht an der Luft, wird leicht von Salpetersäure und Königswasser angegriffen, besonders in der Wärme, wobei der gesamte Phosphor in Phosphorsäure umgewandelt wird; in Chlorwasserstoffsäure löst es sich nur langsam, wobei die Hälfte des Phosphors in Phosphorsäure umgewandelt wird, während die andere Hälfte als Phosphorwasserstoffgas entweicht <sup>4)</sup>.

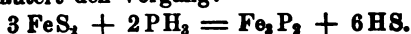
**Phosphoreisen, zusammengesetzt nach der Formel:**  $\text{Fe}_2\text{P}_2$ . — Im ersten Theil dieses Werkes <sup>5)</sup> ist ein pulverförmiges Product dieser Zusammensetzung beschrieben worden, welches nach der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf phosphor- und eisenhaltiges Kupfer zurückblieb; indessen bedarf diese Beobachtung noch der Bestätigung.

**Phosphoreisen, zusammengesetzt nach der Formel:**  $\text{Fe}_2\text{P}_2$ . — Nach H. Rose kann diese Verbindung sehr leicht hergestellt werden, wenn man Phosphorwasserstoff über Schwefelkies ( $\text{FeS}_2$ ) leitet bei einer Temperatur, die nicht hoch genug ist, um letzteren zu zer-

<sup>1)</sup> L. u. K. Jahresber. 1849. S. 246. — <sup>2)</sup> An dems. O. 1860. S. 77. —

<sup>3)</sup> Hvoslef, L. u. K. Jahresber. 1856. S. 284. — <sup>4)</sup> L. u. K. Jahresber. 1860. S. 76.

zu zersetzen. Schwefelwasserstoff entwickelt sich, und es bleibt schwarzer, pulverförmiger Rückstand, welcher unlöslich in Chlorwasserstoffsäure, aber löslich in Salpetersäure und Königswasser ist. Die folgende Formel erläutert den Vorgang:



Vor dem Löthrohr zeigt es die Phosphorflamme<sup>1)</sup>.

Folgendes ist eine Zusammenstellung der verschiedenen Phosphoreisenverbindungen:

- |                               |                            |                              |                              |
|-------------------------------|----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 1. $\text{Fe}_{12}\text{P}$ . | 3. $\text{Fe}_4\text{P}$ . | 5. $\text{Fe}_6\text{P}_3$ . | 7. $\text{Fe}_3\text{P}_2$ . |
| 2. $\text{Fe}_6\text{P}$ .    | 4. $\text{Fe}_2\text{P}$ . | 6. $\text{Fe}_3\text{P}_2$ . |                              |

Phosphor, selbst in sehr geringen Mengen, hat einen entschiedenen Einfluss auf die Schmiedbarkeit und Festigkeit des Eisens bei gewöhnlichen Temperaturen; er macht das Eisen brüchig im kalten Zustand und man bezeichnet dieses Verhalten daher als Kaltbruch. Uebrigens kann Phosphor in einem solchen Verhältniss im Eisen sein, dass letzteres sehr kaltbrüchig wird, und doch braucht dadurch die Dehnbarkeit des Metalls bei hohen Temperaturgraden, wie etwa die sind, denen man es auszuschiessen oder zu walzen pflegt, nicht beeinträchtigt zu werden. Es giebt kaum eine zweite Thatsache in der Metallurgie des Eisens, welche fester als diese zu stehen scheint, und sicherlich keine welche allgemeiner als unumstösslich angesehen wird. Nach Karst braucht man für die Eigenschaften des Eisens nichts zu fürchten, so lang der Phosphorgehalt unter 0,5 Proc. bleibt, und bis zu 0,3 Proc. hat keinen anderen Einfluss, als dass er das Eisen härter macht, ohne seine Festigkeit merklich zu verringern. Eisen, welches nicht mehr als zuletzt angegebene Menge an Phosphor enthält, kann mit Recht zu den besten und festesten Sorten gezählt werden. Auch die folgenden Bemerkungen gehören Karsten an: Eisen, welches 0,6 Proc. Phosphor enthält, widersteht nicht der üblichen Schlagprobe, wohl aber der Probe, es unter einem rechten Winkel umzubiegen, und ziemlich gut der, es über den Ambos zu werfen. Erst bei einem Gehalt von 0,75 Proc. Phosphor wird die Abnahme der Festigkeit sehr merklich, indem es die Probe des Biegens und Werfens nicht mehr völlig aushält. Bei einem Phosphorgehalt von 0,8 Proc. entsteht schon viel Bruch bei den Proben, so dass das Eisen als ein wirklich kaltbrüchiges angesehen werden muss, und bei einem Gehalt von 1 Proc. Phosphor wollen die Stäbe das Biegen unter einem rechten Winkel nicht mehr aushalten. Dies Stabeisen, sowie alle Eisen, bei welchem sich der Phosphorgehalt über 1 Proc. erhebt, ist ausserordentlich brüchig und kann nur noch zu sehr wenigen Zwecken für anwendbar gehalten werden<sup>2)</sup>.

Hochstättler stellte einen Eisenkönig mit 1 Proc. Phosphor auf die

<sup>1)</sup> Berzelius, Jahresber. 13, S. 88. Tr. 2, p. 691.

<sup>2)</sup> Handb. d. Eisenhüttenkunde, Berlin 1841. 1, S. 420. 188.

Weise dar, dass er feinen Eisendraht in kurze Stücke schnitt und ihn mit Phosphoreisen in dem Verhältnisse zusammenschmolz, als der gewünschte Phosphorgehalt erforderte. Der König liess sich unter dem Hammer etwas ausplatteln und brach dann quer durch. Sein Bruch war grösstentheils grobkrySTALLINISCH und zeigte sehr glänzende Spaltungsflächen, welche an Antimon erinnerten, war härter und weisser als bei einem entsprechenden phosphorfreien Eisenkönige.

Die Entdeckung des Phosphors im Eisen bietet mancherlei interessante Punkte. 1781 veröffentlichte Meyer die Resultate einer Forschung über eine „weisse Erde“, welche er in einem aus Raseneisenerzen erblasenen Roheisen gefunden hatte. Er fand, dass die Lösung dieses Eisens in verdünnter Schwefelsäure einen weissen Niederschlag absetzte, welcher die fragliche Erde sein sollte. Bei der Erhitzung des letztern für sich in einem Tiegel, der aus einem einzigen Stücke Holzkohle hergestellt war, gewann er einen ausgezeichnet schönen Metallkönig, welcher im Inneren hohl war und säulenförmige metallische Krystalle enthielt. Das Metall war ausserordentlich spröde, leicht zu pulvern und leicht schmelzbar, wurde nicht vom Magneten angezogen. Er stellte zahlreiche Versuche damit an: schmolz es mit dem doppelten Gewicht an Blei und erhielt einen sehr unebenen König, welcher sich etwas hämmern und schneiden liess, einen körnigen Bruch zeigte und vor dem Löthrohre eine halbglasige Schlacke sowie ein metallisches, vom Magneten angezogenes Korn gab. Meyer schloss hieraus, dass er es hier mit einem Metall oder besser Halbmetall zu thun habe, welches die grosse Leichtflüssigkeit des aus Raseneisenerz erzeugten Roheisens veranlasse <sup>1)</sup>. Er veröffentlichte eine neue Reihe von Experimenten über dieses vermuthliche Metall und schlug den Namen Wassereisen oder Hydrosiderum dafür vor <sup>2)</sup>, zugleich gab er eine summarische Uebersicht von seinen Charakteren, welche keinen Zweifel lässt, dass es Phosphoreisen war. Sein specif. Gewicht war 6,710. Es löste sich sehr langsam in den drei mineralischen Säuren, aber sehr schnell (?) in rauchender Schwefelsäure und gab mit dieser, sowie mit Chlorwasserstoffsäure, Krystalle. 1784 kündigte Meyer an, dass sein angeblich neues Metall nur Eisen mit Phosphorsäuregehalt sei; er fängt diese Ankündigung mit dem Geständniss an: „Irren in der Chemie ist leider! zu leicht“, und schliesst mit dem Ausdruck unverkennbarer Genugthuung, dass wenigstens Bergmann in denselben Irrthum verfallen sei <sup>3)</sup>. In den gesammelten Schriften dieses berühmten schwedischen Chemikers, welche 1783 erschienen, ist ein Capital den Ursachen des Kaltbruches im Eisen gewidmet, welches folgende interessante Nachricht enthält: Ein „weisser Kalk <sup>4)</sup>“ wurde langsam aus der filtrirten Lösung eines aus Raseneisenerz erblasenen Roheisens in rauchender

<sup>1)</sup> Schriften der Berlinischen Gesellschaft naturforschender Freunde. Berlin 1781. 2, S. 834. — <sup>2)</sup> Op. cit. 1782. 3, p. 380. — <sup>3)</sup> Crell, Chem. Annal. 1784. 3d Part, p. 195. — <sup>4)</sup> Bekanntlich der ältere Ausdruck für Oxyde und ähnliche Verbindungen.



Schwefelsäure abgesetzt. Dieser Kalk gab, wenn er mit Holzkohle erhitzt wurde, ein Metall, (oder besser Halbmetall, *Regulus* damals genannt) von 6,700 specif. Gewicht; dasselbe war weiss, matt, von körnigem Bruch, ohne Anzeichen von Sehne, sehr spröde, leicht schmelzbar und schwer angreifbar durch Säuren. — Bergmann sah es für ein neues Metall an und nannte es *Siderum*. Es ist merkwürdig genug, dass die deutschen und schwedischen Chemiker zu gleicher Zeit auf denselben Grund des Kaltbruchs im Eisen gekommen und beide denselben Namen „*Siderum*“ für das scheinbar neue Metall vorgeschlagen haben.

1785, nach dem Tode Bergmann's, veröffentlichte dessen Landsmann, der berühmte Scheele, eine ausgezeichnete Abhandlung über diesen Gegenstand, welche, wie alle chemischen Beiträge dieses scharfsinnigen Forschers, wohl noch jetzt des genaueren Studiums werth ist<sup>1)</sup>. Er bewies aufs Klarste, dass *Siderum* nur Phosphoreisen sei. Es ist hierbei bemerkenswerth, dass er die Phosphorsäure als phosphorsaures Quecksilberoxyd mittelst salpetersauren Quecksilberoxyds niederschlug, dass er also in der Anwendung des letzteren Reagenzes bei der Analyse der Phosphorsäureverbindungen dem verstorbenen H. Rose voranging, welcher erst vor wenigen Jahren eine quantitative Bestimmung der Phosphorsäure auf die Fällung von phosphorsauerm Quecksilberoxyd durch das salpetersaure Salz dieses Metalls gründete.

1806 veröffentlichte Vauquelin eine werthvolle Abhandlung über die Analyse gewisser Eisenerze in Frankreich und die Producte, welche beim Verschmelzen derselben erhalten werden. Hierdurch wurde die Gegenwart von Phosphor im Roheisen endgültig festgestellt<sup>2)</sup>.

**Wirkung von Schwefel auf phosphorhaltiges Eisen.** — Folgender Versuch wurde im Laboratorium des Verfassers von Hochstätter ausgeführt und zwar in ganz derselben Weise, wie dies bezüglich eines schwefelhaltigen Eisens sogleich genau beschrieben werden wird, mit dem Unterschiede natürlich, dass statt Schwefeleisen dort, hier Schwefel angewendet wurde.

Er nahm

1. Phosphoreisen ( $\text{Fe}_{12}\text{P}$ ) 200 Grains, Schwefel, ungewogen, aber in reichlichem Ueberschuss, und erhielt einen gut geschmolzenen König mit glänzender Oberfläche, unter einer dünnen Decke von Schwefeleisen; sein Gewicht war ohne die letztere 193 Grains; er war hart, silberweiss, im Bruche feinkörnig; das Pulver desselben wurde stark vom Magneten angezogen. Ein Theil wurde pulverisirt und heiss mit starker Chlorwasserstoffsäure digerirt, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelte und ein schwarzer unlöslicher Rückstand zurückblieb, der sich leicht löste, wenn man starke Salpetersäure hinzusetzte. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

<sup>1)</sup> Ibid., 11th Part, 1785. p. 387. — <sup>2)</sup> Journ. des Mines, 1806. 20, p. 381.

Eisen . . . . .	89,54
Phosphor . . . . .	8,45
Schwefel . . . . .	2,19
	<hr/> 100,18

2. Phosphoreisen ( $\text{Fe}_4\text{P}$ ) 300 Grains, Schwefel in reichlichem Ueberschuss gaben einen gut geschmolzenen König, welcher mit einer dünnen Lage Schwefeleisen bedeckt war. Beides zusammen wog 309 Grains. Der König war sehr hart, spröde, silberweiss, von feinkörnigem Bruche. Sein Pulver war schwach magnetisch. Er enthielt 4,52 Proc. Schwefel.

**Schmelzung von schwefelhaltigem mit phosphorhaltigem Eisen.** — Die folgenden Versuche wurden, wie der soeben beschriebene, von Hochstätter angestellt:

	Grains	Verhältniss nach Aequivalenten
I. Phosphoreisen ( $\text{Fe}_{12}\text{P}$ ) . . . . .	184	1
Schwefeleisen (mit 39,4 Proc. Schwefel)	277	12

wurden fein gepulvert und innig gemischt. Die Mischung wurde in einen bedeckten und verschmierten Thontiegel geschüttet, welcher von einem zweiten gleichfalls bedeckten und verschmierten Tiegel umgeben war. Der Zwischenraum zwischen beiden war mit Pulver gebrannten Thones ausgefüllt. Nachdem das Ganze eine Stunde lang einer starken Rothgluth ausgesetzt gewesen, fand man am Boden des Tiegels einen gut geschmolzenen König. Das Gewicht desselben betrug 131 Grains; er war hart, spröde, von silberweissem Bruche und stark magnetisch. Dieser König war mit einer Lage bedeckt, welche in allen Beziehungen unverändertem Schwefeleisen glich; keine Spur Phosphor konnte darin durch molybdänsaures Ammoniak entdeckt werden. Ein Theil des Königs wurde gepulvert und mehrere Stunden lang mit starker Chlorwasserstoffsäure digerirt; hierbei entwickelte sich Schwefelwasserstoff und blieb ein schwarzer Rückstand, welcher sehr ähnlich demjenigen erschien, der durch Einwirkung derselben Säure auf Phosphoreisen von der Zusammensetzung  $\text{Fe}_{12}\text{P}$  erhalten wird. Dieser Rückstand löste sich vollständig in Königswasser bis auf eine sehr geringe Menge kieseliger Substanz. Die Zusammensetzung des Königs ergab sich wie folgt:

Eisen . . . . .	87,83
Phosphor . . . . .	10,75
Schwefel . . . . .	1,25
	<hr/> 99,83

	Grains	Verhältniss nach Aequivalenten
2. Phosphoreisen ( $\text{Fe}_4\text{P}$ ) . . . . .	286	1
Schwefeleisen (mit 39,4 Proc. Schwefel)	352	4

wurden genau wie beim vorher beschriebenen Versuche behandelt. Am Boden des Tiegels fand sich ein König mit gerundeter, glatter Oberfläche; er war sehr spröde, dunkelgrau, metallisch und grobkörnig im Bruche; sein Pulver wurde vom Magneten kaum angezogen. Dieser König war mit einer Lage bedeckt, die unverändertem Schwefeleisen glich und etwa 300 Grains wog. Ein Theil des gepulverten Königs wurde mit heisser verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelte, während ein schwarzer Rückstand blieb. Feines Pulver desselben löste sich langsam aber vollständig in Königswasser bis auf eine äusserst geringe Menge kieseliger Substanz. Der obere Theil der den König überlagernden Decke enthielt keinen Phosphor, während sich im unteren Theile eine beträchtliche Menge fand. Die Zusammensetzung des Königs ergab sich als folgende:

Eisen . . . . .	75,75
Phosphor . . . . .	19,19
Schwefel . . . . .	4,92
	<hr/>
	99,86

Man kann ihn daher ansehen als bestehend aus 83,39 Proc.  $\text{Fe}_4\text{P}$  und 16,47 Proc.  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ , oder als  $\text{Fe}_2\text{S} + 2\text{FeS}$ . Durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure wird der Gesamtgehalt an Schwefeleisen ausgezogen.

Es scheint, dass beim ersten dieser beiden Experimente ein Theil Eisen aus dem Phosphoreisen in das darüber liegende Schwefeleisen übergeführt wurde, in Folge dessen natürlich das Verhältniss des Phosphors im Könige selbst entsprechend wachsen musste.

Ein Theil jedes der Könige wurde mit dem doppelten Gewicht an Eisenfeilspähen geschmolzen, und in beiden Fällen wurden gleichartige Könige erzielt.

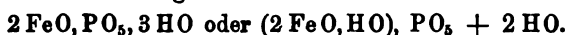
**Fluorcalcium und phosphorhaltiges Eisen.** — Folgende Versuche wurden von Hochstätter über die Einwirkung von Fluorcalcium auf phosphorhaltiges Eisen angestellt. Eine innige Mischung von Phosphoreisen ( $\text{Fe}_4\text{P}$ ) und Fluorcalcium wurde in einem Thontiegel eine Stunde lang stark erhitzt. Es wurde ein gut geschmolzener König erhalten, welcher dem Ansehen nach vollständig dem ursprünglich angewendeten Phosphoreisen glich. Der Tiegel war sehr zernagt und eine Stelle sogar durchgefressen. Ein ähnliches Experiment wurde in einem mit Kohle ausgefüllten Tiegel vorgenommen, und es zeigte sich hier ein König unter einem gut geschmolzenen Lager des Fluorides. Der König glich wiederum vollständig dem angewendeten Phosphoreisen und hatte nur  $\frac{1}{2}$  Grain an Gewicht verloren. — Ueber die

**Einwirkung des Kohlenstoffs auf phosphorhaltiges Eisen** wurden folgende Versuche von Hochstätter angestellt. Ein mit Kohle gefütterter Tiegel mit 100 Grains Phosphoreisen ( $\text{Fe}_4\text{P}$ ) im Zu-

unde feinen Pulvers und bedeckt mit Holzkohle, wurde  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang zur Weissgluth erhitzt. Das Product war ein wohl geschmolzener Knig von 89 Grains Gewicht; sein Bruch war sehr feinkörnig und fast berweiss, sein Pulver zeigte sich magnetisch.

Unter Einwirkung von heisser verdünnter Salzsäure entwickelte sich Wasserstoffgas, welches denselben Geruch hatte wie ein unter denselben Verhältnissen aus kohlenstoffhaltigem Eisen erzeugtes. Die resultirende Eisenlösung war phosphorfrei. Bei der Analyse ergab der König 18,1 Proc. Phosphor, d. h. einen Verlust von fast 5 Proc., da das ursprünglich angewendete Eisen 23,23 Proc. enthielt.

**Phosphorsaures Eisenoxydul**,  $2\text{FeO}, \text{PO}_5$  <sup>1)</sup>. Es wird durch Einwirkung einer nicht sehr concentrirten wässerigen Lösung von Phosphorsäure auf Eisen unter Entwicklung von Wasserstoffgas gebildet. Das Salz löst sich zuerst in der sauren Flüssigkeit, sobald diese aber mit gesättigt wird, setzt es sich als amorphe, weisse oder weisslich-raue Masse ab. Kocht man, nach Debray, Phosphorsäure mit metallischem Eisen, so setzen sich nach einer gewissen Zeit kleine farblose, nadelnrmige Krystalle ab, welche an der Luft etwas blau werden. Dasselbe Salz wird erhalten, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit in der Kälte bereiteter phosphorsaurer Magnesia kocht. Es entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel:



Wird dieses Salz in Wasser auf  $250^\circ \text{C}$ . erhitzt, so bildet sich ein Salz von der Formel:  $3\text{FeO}, \text{PO}_5 + \text{HO}$ , welches eine tief grüne Farbe hat und aus kleinen krystallinischen Körnern besteht <sup>2)</sup>. Fügt man gewöhnliches phosphorsaures Natron ( $2\text{NaO}, \text{HO} + \text{PO}_5$ ) zu einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, so bildet sich ein weisser Niederschlag mit einem geringen Stich ins Blaue, welcher sich beim Umschütteln wieder auflöst, und zwar so lange, bis eine bestimmte Menge des Niederschlagsmittels zugefügt worden ist. Wird die Flüssigkeit filtrirt, ehe alles Eisenoxydul gefällt ist, so bleibt das neutrale wasserhaltige Salz auf dem Filtrum als weisse Masse zurück, welche an der Luft bläulichgrün wird. Das Filtrat bekommt in Berührung mit der Luft eine weisse Trübung, zuerst an der Oberfläche der Flüssigkeit, dann nach unten sich fortsetzend, so lange noch phosphorsaures Oxydul in Lösung bleibt. In grösserer Quantität hat das Salz einen Stich ins Graublaue, wird aber durch Waschen und Trocknen fast weiss. Nach Berzelius besteht es aus neutralem phosphorsaurem Eisenoxydul, in Verbindung mit einem basischeren Salze. Man gab ihm die Formel:  $2\text{FeO}, \text{PO}_5 + 2(\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{PO}_5)$ . Es wird von kaustischem Kali zersetzt, welches zuerst braunes Eisenoxyd, dann schwarzes Eisenoxydoxydul ausscheidet.

<sup>1)</sup> Man vergl. Berzelius' Beschreibung dieses Salzes, Tr. 3, S. 574.

<sup>2)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. 3 sér. 61. p. 437. 1861.

Phosphorsaures Eisenoxydul löst sich in geringer Menge in Wasser, welches mit Kohlensäure unter gewöhnlichem Atmosphärendruck gesättigt ist. Der Grad der Löslichkeit ist im Laboratorium des Verfassers von T. Phillips bestimmt worden, und zwei Versuche ergaben, dass 1000 Thle. der Lösung 0,54 Gewichtstheile des Salzes enthalten konnten <sup>1)</sup>. Nach Pierre löst ein mit Kohlensäure gesättigtes Wasser fast  $\frac{1}{1000}$  seines Gewichtes von diesem Salze <sup>2)</sup>.

Man hatte alle Vorsicht angewendet, um während der Versuche die Luft auszuschliessen mittelst eines freien Stromes von Kohlensäure. Erhitzte man die Lösung sehr schwach, um die Kohlensäure auszutreiben, so schlug sich das Salz in körnigem Zustande nieder. Eine Flasche, welche eine gesättigte Lösung des Salzes in mit Kohlensäure geschwängertem Wasser enthielt und daneben noch eine bedeutende Menge ungelösten Salzes, wurde zwei oder drei Wochen lang bei Seite gestellt. Als man den ungelösten Bodensatz von der Flüssigkeit abgesondert und sorgsam gewaschen hatte, fand sich, dass er aus einer Mischung von amorphem und krystallinischem phosphorsaurem Salze bestand. Die Krystalle waren bläulich weiss, klein aber scharf ausgebildet und erschienen unter dem Mikroskop sehr deutlich. Sie wurden zuletzt dunkelgraublau. Als man drei Gewichtstheile phosphorsauren Eisenoxyduls mit vier Theilen Eisenfeilsähen erhitzte, wurde ein König mit einem Phosphorgehalt von 2,38 Proc. erhalten. Er glich sehr dem 1 Proc. Phosphor haltenden, vorher beschriebenen Eisenkönige. Auch dieses Resultat erhielt Hochstättner.

Phosphorsaures Eisenoxydul von der Formel:  $3\text{FeO}, \text{PO}_5$ . Es wird nach Berzelius erhalten, wenn man eine Lösung von phosphorsaurem Natron von der Zusammensetzung  $3\text{NaO}, \text{PO}_5$  tropfenweis in die Lösung eines Eisenoxydulsalzes giesst. Zuerst erscheint ein käsiger weisser Niederschlag, welcher, nachdem er einige Zeit gestanden hat, halbdurchscheinend und gallertartig zu werden beginnt. Sammelt man denselben auf einem Filtrum, so absorbirt er Sauerstoff und fängt sofort an ins Blaue oder Grüne überzugehen. Tröpfelt man umgekehrt eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul in eine Lösung krystallisirten phosphorsauren Natrons, so bildet sich ein Niederschlag, von dem Berzelius die Zusammensetzung:  $2\text{FeO}, \text{PO}_5 + 2(3\text{FeO}, \text{PO}_5)$  annimmt. Debray stellte dies Salz dar, indem er das a. v. S. beschriebene phosphorsaure Salz von der Zusammensetzung  $2\text{FeO}, \text{PO}_5 + 3\text{HO}$  auf  $250^\circ\text{C}$ . erhitzte. Er beschreibt es als dunkelgrün und aus kleinen krystallinischen Körnern bestehend <sup>3)</sup>.

Ein farbloses, krystallisirtes dreibasisch-phosphorsaures Eisenoxydul, von der Zusammensetzung  $3\text{FeO}, \text{PO}_5 + 8\text{HO}$  ist zu Delaware in den Vereinigten Staaten von Nordamerika gefunden worden. Das blaue „Vi-

<sup>1)</sup> Bei dem ersten Versuche lösten sich nämlich 4,76 Grains des Salzes, beim zweiten 4,72 Grains in einer Pint oder in 34,66 Cubikzoll.

<sup>2)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. 36, p. 70, 1852.

<sup>3)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. 3. s. 61, p. 437. 1861.

it" genannte Mineral ist eine Pseudomorphose dieses Salzes; es entwechselnde Mengen Eisenoxyd, welche von der Oxydation durch die sphäre herrühren<sup>1)</sup>. Dies Mineral kommt ebenso in ausgezeichneten Krystallen vor, wie in erdigem Zustande. Der Verfasser besitzt ein Stück Knochen, welches beim Eisenbahnbau in den Wiesen unterhalb Bromwich ausgegraben wurde. Es war sehr zerreiblich, hatte eine raublaue Farbe und bestand im Wesentlichen aus Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxydul und Eisenoxyd. In einem Schachte der ley-Galmeigrube in Oberschlesien fand man in einer Tiefe von 8 bis 10 Faden unter der Oberfläche ein menschliches Skelett, wahrscheinlich von einem an Ort und Stelle verunglückten Bergmanne. Im Inneren der Knochen zeigten sich kleine Krystalle von Vivianit und auch im Sägeschnitte bemerkte man blaugraue Krystalle, welche gleichfalls kleine Vivianitstücke zu sein schienen. Das Alter des Skeletts ist nicht genau zu bestimmen. Der Bergbau zu ley hatte schon im 13. Jahrhundert begonnen und war, als sich Unglück ereignete, nach dem Fundorte zu schliessen Bergbau aufgegeben; da dieser aber, nach geschichtlichen Ueberlieferungen, seit bei-300 Jahren aufgehört hat, so ergibt sich hieraus ein hohes Alter des Skeletts<sup>2)</sup>. Sandberger fand in Pferdeähnen, welche aus einer torf-Wiese ausgegraben waren, Krystalle von Vivianit bis zu 1 und 1 1/2 Linien Länge; sie waren wasserhell, hatten einen sehr starken Glanz und wurden an der Luft allmählig eine smaragblaue Farbe an<sup>3)</sup>.

Dr. Müller besitzt ein Bruchstück eines Schafknochens, dessen innerer Theil kleine Krystalle blauen Vivianits von merkwürdigem Glanze enthält. Dies Stück ist bei Schleitz gefunden worden. Wenn, nach Bischof, eine Lösung von kohlensaurem Eisenoxydul in kohlensäuregeschwängertem Wasser mit einer Lösung von phosphorsaurer Kalk in ebensolchem Wasser vermischt und vor Zutritt der Luft bewahrt wird, so tritt nach einiger Zeit Trübung ein, der das Absetzen eines schneeweißen phosphorsauren Eisenoxyduls folgt<sup>4)</sup>. In seltenen Fällen kann der Vivianit technisch verwendet werden, indem man ihn absichtlich in Hohöfen zuschlägt, um ein phosphorreiches, für den Guss feiner Waaren (Kunstguss und Potterie) geeignetes Roheisen aus im Ueberschusse phosphorfreien Erzen zu erzielen.

**Phosphorsaures Ammon-Eisenoxydul:**  $2\text{FeO}, \text{PO}_5 + \text{NH}_3$ ,  $\text{HO}$ . — Es wird dargestellt, indem man Ammoniak zu der Mischung einer Eisenoxydulsalzlösung mit einer Lösung von phosphorsau-rem Ammoniak fügt. Man muss auf's Vorsichtigste hierbei die Luft abschliessen; Ammoniak und phosphorsaures Natron müssen im Ueberschusse vorhanden sein und das Ganze muss in einer verschlossenen Flasche gut geschüttelt

Rammelsberg, Handb. d. Mineralchemie, 1860, S. 325.

Bischof, Lehrb. d. Chem. u. Physik. Geologie, 1. S. 725.

L. u. K. Jahresber. 1854, S. 858. — <sup>4)</sup> Bischof. *op. cit.* 1, p. 725.

werden. Der flockige Niederschlag, welcher sich zuerst bildet, wird schnell krystallinisch, gerade wie das entsprechende Magnesiasalz. Während das reine Salz weiss ist, nimmt es bald einen Stich ins Grüne an, wenn es mit der Luft in Berührung tritt.

**Phosphorsaures Eisenoxyd:**  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{PO}_5 + 8\text{HO}$ . — Phosphorsaures Eisenoxyd, erhalten durch Zusatz von phosphorsaurem Natron zu einem löslichen Eisenoxysalz, wurde in einer wässrigen Lösung von Phosphorsäure bis zur Sättigung gelöst und damit in einer verschlossenen Flasche stehen gelassen. Nach Verlauf eines Jahres setzte sich eine Masse durchsichtiger, harter, würfliger Krystalle ab, welche schwach rosa gefärbt waren, vermuthlich von einem Gehalt an Mangan. Bei der Analyse zeigte sich ihre Zusammensetzung der angegebenen Formel entsprechend. Das Salz verlor beim Erhitzen sein Wasser, wurde undurchsichtig und nahm eine schmutzigweisse Farbe an. Es war geschmacklos, unlöslich in Wasser, aber löslich in Chlorschwefelsäure sowohl, als in kautischem Ammoniak, wobei sich die Farbe zu Braungelb umwandelte<sup>1)</sup>.

**Phosphorsaures Eisenoxyd** von der Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{PO}_5$  oder  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{PO}_5 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ . — Debray sagt, dass wenn man die saure Lösung, welche durch Auflösen von Eisen in Phosphorsäure erhalten wird und aus welcher sich beim Stehen Krystalle von phosphorsaurem Eisenoxydul abgesetzt haben, der Luft aussetzt, sich eine warzige Substanz an der inneren Wandung des Gefässes ablagert, welche beinahe weiss ist und unter dem Mikroskop deutliche Spuren von Krystallisation zeigt. Dieselbe hat die Zusammensetzung:  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{PO}_5 + 4\text{HO}$ <sup>2)</sup>. Sie kann auch dargestellt werden, indem man eine Lösung gewöhnlichen phosphorsauren Natrons zu einer Lösung von Eisenchlorid setzt. Die so gebildete Mischung bekommt eine saure Reaction, auch wenn das Eisenchlorid so neutral als möglich gewesen ist. Das phosphorsaure Salz wird als weisses Pulver niedergeschlagen, welches in Wasser unlöslich, in einem Ueberschuss von Eisenchlorid aber löslich ist, ebenso in Mineralsäuren und in kohlensaurem Ammoniak. Debray erhielt dies Salz als warzigen, unter dem Mikroskop entschieden krystallinisch erscheinenden Niederschlag, als er eine saure wässrige Lösung des phosphorsauren Salzes von der Formel  $2\text{FeO}, \text{PO}_5 + 3\text{HO}$ <sup>2)</sup> der Luft aussetzte. Es verändert sich nicht an der Luft. Bei Rothgluth wird es wasserfrei und nimmt eine braune Farbe an. Es wird vollständig zersetzt, wenn man es mit Natron oder kohlensaurem Natron erhitzt, indem die ganze Phosphorsäure unter Bildung von phosphorsaurem Natron abgeschieden wird.

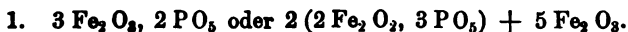
Unter Einwirkung einer Lösung von Kali geht seine Farbe in die

<sup>1)</sup> Winkler, aus Berzelius' Tr. 3, S. 593.

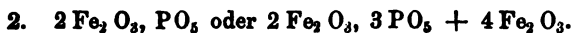
<sup>2)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. 3. 61, p. 437. 1861. — <sup>3)</sup> Ibid.

als Eisenoxydes über, während ein grosser Theil, wenn nicht die Gesamtheit der Säure ausgetrieben wird. Durch eine Lösung von kohlensaurem Natron wird es allmählig rothbraun und löst sich theilweise in einem grossen Ueberschusse des Lösungsmittels<sup>1)</sup>. Ammoniak färbt es braun; es löst sich allmählig darin, falls ein Ueberschuss von phosphorsaurem Natron oder Ammoniak gegenwärtig ist. Die braune Substanz ist ein basisches Salz von der Formel:  $3\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{PO}_5 + 16\text{H}_2\text{O}$ . Phosphorsaures Eisenoxyd löst sich etwas in einer Lösung eines Salzes derselben Oxydationsstufe, ist aber unlöslich in essigsaurem Eisenoxydul. Daher wird, wenn man ein essigsaures Alkali und Eisenchlorid zu einer Lösung des phosphorsauren Eisenoxydes in Säuren fügt, etwas des letzteren in Lösung überlassen, diese Löslichkeit aber aufgehoben, wenn man es vorher durch kohlensäurehaltige Säure zu phosphorsaurem Oxydul reducirt. Das Eisen fällt dann vollständig, und beim Kochen sehr schnell nieder. Phosphorsaures Eisenoxyd löst sich im 12,500fachen Gewichte Wasser, welches mit ungefähr seinem eignen Volumen Kohlensäure gesättigt ist<sup>2)</sup>. Bei Rothgluth, wenn sie mit einer Argand'schen Spirituslampe hervorgerufen wird, reducirt sich unter einem Strome trockenen Wasserstoffgases das phosphorsaure Salz zu pyrophosphorsaurem Eisenoxydul,  $2\text{FeO}, \text{PO}_5$ ; und wird dieses Salz in einer Porzellanröhre zur Weissgluth unter gleichen Bedingungen erhitzt, so entweichen Wasser, Phosphorwasserstoffgas, phosphorige Säure ( $\text{PO}_3$ ) und Phosphor, während eine ungeschmolzene Masse zurückbleibt, welche sich in ihrer Zusammensetzung der Formel  $\text{Fe}_3\text{P}_2$  anschliesst.

Ausserdem sind noch folgende phosphorsaure Eisenoxydsalze beschrieben worden:



Es wird durch kaustisches Ammoniak aus einer Lösung des Salzes von der Formel  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{PO}_5$  in Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen. Seine Farbe gleicht der des Rostes.



Es kommt in der Natur als ein amorphes, braunes, harzähnliches Mineral in Berneau in Belgien vor. Es soll 24 Aeq. Wasser enthalten<sup>3)</sup>. In Wasser zerfällt es zu Stücken. Es wird Delvauxit genannt.

3. Nach Einwirkung von kaustischem Kali auf irgend eines der vorher beschriebenen phosphorsauren Salze bleibt eine Substanz zurück, welche aus 15 Aeq. Eisenoxyd auf 1 Aeq. Phosphorsäure besteht.

**Einwirkung des Eisens bei hoher Temperatur auf phosphorsauren Kalk in Gegenwart von Kohlenstoff** — ein Gegenstand von grosser praktischer Bedeutung für den Hohen-

<sup>1)</sup> H. Rose, Anal. Chem. 1851. 1. S. 123. — <sup>2)</sup> Pierre, op. cit.

<sup>3)</sup> Berzelius, Tr. 3, p. 594.



ofenprocess bei Anwendung von Erzen, welche phosphorsauren Kalk enthalten. Es wurden von Hochstätter im Laboratorium des Verfassers folgende Versuche gemacht: 700 Grains schwachen Eisens, in kleine Stücke geschnitten wurden mit 870 Grains Knochenasche und 600 Grains gepulverten Anthracits gemengt. Die Mischung wurde unter einer Decke von Anthracitpulver in einem bedeckten Graphittiegel eine Stunde lang der Weissgluth ausgesetzt. Das Product war eine gesinterte Masse, welche die Eisendrahtstücke in ihrer ursprünglichen Gestalt enthielt, ausgenommen da, wo dieselben in unmittelbarer Berührung gewesen und deshalb zusammengeschweisst waren. Der Draht war spröde und hatte einen feinkörnigen und annähernd silberweissen Bruch. Wurde man mit Wasser die Knochenasche und den Anthracit vom Draht, entwickelte sich Phosphorwasserstoffgas, welches sich nicht selten von selbst entzündete, ein Beweis, dass Phosphorcalcium gebildet worden war. Der so behandelte Draht wurde unter einer Decke von Spiegelglas in einem bedeckten Thontiegel geschmolzen und lieferte einen gut geschmolzenen König von 706 Grains Gewicht, dessen Oberfläche einen Stich ins Blau zeigte. Sein specifisches Gewicht war 7,08. Die Analyse ergab 87,1 Proc. Eisen und 12,66 Proc. Phosphor, also eine Verbindung, welche ungefähr der Formel  $\text{Fe}_3\text{P}$  entspricht.

Price und Nicholson, welche drei Jahre lang Beamte auf den Aberdare-Eisenwerken waren, haben die Resultate einiger interessanter und lehrreicher Versuche über diesen Gegenstand veröffentlicht. Sie erhitzen Mischungen von reinem Rotheisenstein, phosphorsaurem Kalk von bekannter Zusammensetzung, Flussmitteln und Coks in Tiegeln und bestimmten den Phosphorgehalt der erhaltenen Könige, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich <sup>1)</sup>:

Laufende Nro.	Gewicht (Grm.) des				Procentgehalt des Königs an Phosphor	
	Hämatite.	phosphor- sauren Kalks.	Fluss- mittels.	Koks.		
					Berechnet	Gefunden
I.	10,0	0,25	10,0	2,25	0,60	0,56
II.	10,0	0,75	10,0	2,25	1,83	1,80
III.	10,0	2,50	10,0	2,50	6,20	2,80
IV.	10,0	5,00	10,0	2,50	12,60	6,00

Dieselben zuverlässigen Chemiker haben auch die folgende Zusammenstellung der Resultate von Experimenten über andere phosphorhaltige Gegenstände geliefert:

<sup>1)</sup> Phil. Mag. Dec. 1855. 10, p. 423.

Eigenschaften phosphorhaltigen Körpers.	Gewicht in Grammen des				Procentgehalt des Königs an Phosphor.	
	phosphor- haltigen Körpers.	Kalks.	Koks.	Fluss- mittels.		
					Berechnet.	Gefunden.
Blackband, nliche Quali- röstet . . .	10,0	3,5	1,75	—	0,82	0,81
nstein, sehr in Phosphor- geröstet . .	10,0	1,5	1,20	—	6,60	6,41
nstein, reich phosphorsäure .	10,0	—	—	10,0	6,90	6,70
en-Schlacke .	10,0	—	2,0	10,0	13,60	12,50
ofen-Schlacke	10,0	—	2,0	10,0	2,27	2,25

nahm an, dass die Phosphorsäure in den Erzen mit Kalk verbun-  
den. Schlacken dagegen als phosphorsaure Eisenverbindung vorhan-  
den. Das Flussmittel bestand aus 2 Theilen Schieferthon und 1 Theil  
Zeolith. Die Zeitdauer der Erhitzung war bei allen diesen Experimenten  
ieselbe. Es muss beachtet werden, dass die gefundene Menge  
bei Nr. I und II ziemlich gut mit der berechneten Menge über-  
während sie bei Nr. III und IV bedeutend niedriger ist. Die  
Faktoren geben an, es sei zweifellos, dass diese Differenzen von  
den Reduktionsprocessen herrührten; denn sie hätten letztere  
unter Anwendung derselben Verhältnisse mehrfach wiederholt  
phosphorgehalt im Könige dabei stets sehr verschieden, niemals  
als zu  $\frac{1}{3}$  der gesammten vorhandenen Phosphormenge erhal-  
ten. indessen, dass die gesammte Phosphorsäure reducirt würde,  
den Process lange genug fortsetzte.

Einwirkung des Eisens bei hoher Temperatur auf phos-  
phorhaltigen Kalk bei Gegenwart von Kohlenstoff und freier  
Eisen. — Wöhler hat schon früher dieses Thema verfolgt;  
er hat stattdessen folgende Versuche darüber in derselben Weise  
beschrieben ausgeführt: Das Verhältniss der angewen-  
denen Mengen war folgendes: 1000 Grains kurz geschnittenen Eisen-  
pulvers, 10 Grains Knochenasche, 625 Grains feinen weissen Sandes und  
10 Grains Anthracith-Pulver. Das Product bestand in einem Könige,  
ein unvollkommen geschmolzener, Metallkörner enthaltender  
Schmelze. König und Schlacke wurden von überschüs-  
siger Asche befreit und nochmals in einem bedeckten Thontiegel ge-

schmolzen, wobei ein gut geschmolzener König erfolgte, welcher 984 Grain wog. Die Schlacke war vollständig geflossen und von grau-weisser Farbe. Der König hatte eine krystallinische Oberfläche, war sehr hart, spröde und stark magnetisch; sein Bruch war feinkörnig und graulich-weiss; er zeigte zahlreiche kleine Höhlungen, welche mit deutlichen, blau und irisirend angelaufenen Krystallen besetzt waren. Sein specifisches Gewicht war 7,25. Die Analyse desselben ergab 85,78 Proc. Eisen und 14,10 Proc. Phosphor, also eine Zusammensetzung, die sich der Formel  $\text{Fe}_3\text{P}$  nähert.

**Einwirkung des Phosphors auf schwefelhaltiges Eisen.**  
— Nach Janoyer treibt Phosphor den Schwefel aus seiner Verbindung mit Eisen nicht aus. Er bewies diese Behauptung durch die folgenden Experimente <sup>1)</sup>:

1. 10 Grm. sehr feinen, in kleine Stücke zerschnittenen Eisendraht wurden in einem einfachen Thontiegel mit 0,20 Grm. Schwefelkies geschmolzen. Der erhaltene König war gut geschmolzen und enthielt 0,994 Proc. Schwefel.

2. 10 Grm. desselben Eisendrahtes wurden in derselben Weise mit 0,20 Grm. Schwefelkies und 0,20 Grm. gebrannter Knochen geschmolzen. Der König war gut geschmolzen und enthielt 1,005 Proc. Schwefel.

### Mangan und Phosphor.

Da Mangan häufig eine wichtige Rolle in der Metallurgie des Eisens spielt, so sei es gestattet, die folgenden von Hochstättner angestellten Versuche hier einzureihen:

2000 Grains fast reinen schwedischen Braunsteins ( $\text{MnO}_2$ ) wurden innig gemischt mit 2000 Grains Knochenasche, 1000 Grains feinen weissen Sandes und 600 Grains Lampenruss, welcher vorher zur Rothgluth in einem bedeckten Tiegel erhitzt war. Das Gemenge wurde in einem bedeckten Thontiegel zwei Stunden lang der Weissgluth ausgesetzt. Es erfolgte ein gut geschmolzener König unter einer Decke grünlichbrauner Schlacke. Der König war hart, spröde und, wahrscheinlich in Folge der Gegenwart von etwas Eisen, schwach magnetisch; sein Bruch war graulich-weiss mit einem Stich ins Rothe, sehr krystallinisch und zeigte zahlreiche, wohl begränzte Krystalle; sein specifisches Gewicht wurde zu 5,53 ermittelt: er löste sich theilweise in heisser Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Wasserstoff- und Phosphorwasserstoffgas. Es blieb ein schwarzer Rückstand, welcher nicht näher untersucht wurde. Der König enthielt 21,97 Proc. Phosphor, was beinahe der Formel  $\text{Mn}_3\text{P}$  entsprechen würde.

<sup>1)</sup> Ann. des Mines, 5. s. 6, p. 165. 1854.

## Eisen und Arsenik.

**arseneisen von der Formel:  $\text{Fe}_2\text{As}$  (*Diarsenide of iron*).** —  
 r über diese Verbindung veröffentlicht ist, genügt nicht allein  
 lern widerspricht sich sogar. So ist sie nach Gehlen und Berg-  
 icht, nach Berthier dagegen sehr schmelzbar! Berthier giebt  
 Beschreibung davon: Das Arseneisen ist eisengrau, sehr brüchig,  
 dem Bruche grosse, sehr glänzende Blätter, ist nicht magnetisch,  
 elzbar, wird nicht angegriffen von Chlorwasserstoff- und Schwefel-  
 zegen Salpetersäure leicht darauf einwirkt, und Königswasser es  
 lung von arseniksaurem Eisenoxyd löst. Es ist beständig bei  
 P.). Derselbe Metallurge giebt folgende Darstellungsweise für  
 nverbindung an: Eine Mischung von 100 Gewichtstheilen ge-  
 Hammerschlags, 50 arseniger Säure, 50 kohlensauren Natrons  
 heilen Stärke wird nach und nach zur Weissgluth erhitzt; das  
 t ein 100 Gewichtstheile schwerer König von Arseneisen. Der-  
 l nun mit arseniger Säure, kohlensaurem Natron und Stärke  
 en, wobei er fernere 25 Gewichtstheile Arsenik aufnimmt. Die-  
 s Product wird mit denselben Zusätzen abermals geschmolzen  
 t wieder 15 Theile Arsenik mehr auf. Das letzte Product ent-  
 mehr Arsen als 1 Aeq. auf 2 Aeq. Eisen; es ist etwas blasig,  
 d leicht pulverisirbar?).

**arseneisen von der Formel:  $\text{FeAs}$  (*Arsenide of iron*).**  
 bindung kommt in der Natur als Arsenikalkies an mehreren  
 , nämlich zu Reichenstein in Schlesien, Fossum in Norwegen,  
 g in Steyermark, Löling in Kärnthen, Breitenbrunn in Sach-  
 andreasberg im Harz<sup>3)</sup>. Ein anderes Mineralvorkommen, dessen  
 zsetzung mehr der Formel  $\text{Fe}_4\text{As}_3$  entspricht, findet sich zu  
 sin und bei Geier im Erzgebirge<sup>4)</sup>. Hier soll nur die erste  
 g in Betracht gezogen werden. Das specif. Gewicht des Arse-  
 s von Reichenstein liegt zwischen 8,67 und 8,71. Er krystalli-  
 bisch, hat metallischen Glanz und weisse Farbe, ist spröde, von  
 Bruche, seine Härte liegt zwischen Apatit und Feldspath; er  
 t vom Magneten angezogen.

Erhitzung in einem geschlossenen Gefässe giebt er ein Subli-

---

elin, Handb. 5, S. 808. — <sup>3)</sup> Berthier, Tr. 2, p. 203. — <sup>5)</sup> G. Rose,  
 hem. Mineralsystem. 1852. S. 53; Rammelsberg, Handb. d. Mine-  
 860. S. 19. — <sup>4)</sup> Rammelsberg, op. cit. p. 18.

mat von metallischem Arsenik und einen schwarzen, metallischen, magnetischen Rückstand. Wird er unter Zutritt der Luft geröstet, so entwickelt sich reichlich arsenige Säure, während basisches arseniksaures Eisenoxyd zurückbleibt. Er wird von Salpetersäure und Königswasser, nicht aber von Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure angegriffen.

**Arsen Eisen von der Formel:  $\text{FeAs}_2$ , (*Biarsenide of iron*). —**

Es wurde Eisen, welches aus seinem Oxyd durch Wasserstoff reducirt war, im Dampfe metallischen Arsens zur Rothgluth erhitzt. Das Experiment wurde in einer Glasröhre vorgenommen, durch welche ein Strom trocknen Wasserstoffgases geleitet ward. Die Röhre wurde über einem Gas-Verbrennungs-Ofen, wie er jetzt für organische Analysen gebräuchlich ist, erhitzt. Zuerst wurde das Eisen rothglühend gemacht, dann das Arsenik verflüchtigt und dessen Dampf durch den Wasserstoffgasstrom über das Eisen geführt. Es zeigte sich keine Spur von Feuererscheinung, obwohl das Eisen schnell und vollständig den Arsenikdampf absorbirte, von welchem eine beträchtliche Zeit lang augenscheinlich nichts über das Eisen hinaus entwich. Das Experiment wurde so lange fortgesetzt, bis alles ursprünglich angewandte Arsenik vollständig verflüchtigt und zum Theil über das Eisen hinaus fortgeführt war, wo es sich reichlich in dem Rohre absetzte. Nach geschehener Abkühlung wurde das Product untersucht. Es zeigte kein Merkmal von Schmelzung, obwohl es sich in einen Klumpen geballt hatte, sondern war so pulverförmig als das reducirte Eisen, ehe es mit den Arsenikdämpfen in Berührung gekommen war. Seine Farbe war grau; es zeigte keine Spur von Magnetismus. Erhitzt man es nur an einer Stelle an der Luft, so entzündet sich schnell die ganze Masse und verbrennt wie Zunder unter reichlicher Entwicklung von Arsendämpfen. Gemischt mit etwas chloresaurem Kali entzündet es sich wie Schiesspulver, Geruch nach metallischem Arsenik verbreitend. Es wird nicht merklich durch Chlorwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure angegriffen. Die Analyse ergab 14,06 Procent Eisen, was auf eine beinahe der Formel  $\text{FeAs}_2$ , entsprechende Verbindung hinweist. Setzt man das Aequivalent des Arsens = 75, so berechnete sich der dieser Formel entsprechende Eisengehalt zu 15,70 Procent. Das Experiment ist im Laboratorium des Verfassers von Richardson angestellt worden. Bei einem anderen ähnlichen Experiment zeigte sich das Product etwas zusammengeintert, von hell stahlgrauer Farbe, unmagnetisch und leicht pulverisierbar; Chlorwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure wirkten nicht darauf ein. Die Analyse ergab 28,58 Proc. Eisen und 70,83 Proc. Arsenik. Beide Elemente waren quantitativ bestimmt worden, das Arsenik wurde als arsensaure Ammoniakmagnesia gewogen. Das Product dieses Experiments wurde später nochmals lange Zeit hindurch der Einwirkung von Arsendämpfen bei Rothgluth ausgesetzt. Es hatte sein

eres Ansehen nicht sehr verändert, enthielt aber 26 Proc. Eisen, was nahe einer der Formel  $\text{Fe}_4\text{As}$  gleichen Zusammensetzung entspricht.

**Arseneisen von der Formel:  $\text{Fe}_4\text{As}$ .** — Mischungen von angeschnittenem Eisendraht und Arsenik im Ueberschuss wurden unteriegelglas in bedeckten Tiegeln geschmolzen. Die stets gut geschmolzenen Products glichen einander sehr im Aeusseren: sie waren sehr spröde, hellgrauer Farbe und lebhaftem Glanze, feinkörnig und beinahe stallinisch im Bruche. Ihre Zusammensetzung war indessen sehr verschieden.

Ferner wurden Stücke Bandeseisen in einem Thontiegel beinahe zurissgluth erhitzt und dann Arsenik im Ueberschuss nach und nach zugeben. Die chemische Verbindung fand sofort unter lebhafter Feuertheinung statt, und das Eisen schmolz vollständig. Es waren zwei Experimente angestellt worden, deren Products sich sehr ähnlich den bei Anwendung von Eisendraht erhaltenen zeigten und beziehungsweise 53,02 c. und 56,38 Proc. Eisen enthielten. Sie wurden unter einer Spiegeldecke abermals erhitzt und zwar zwei Stunden lang beinahe zurissgluth in Thontiegeln mit verklebten Deckeln. Die nun erfolgenden ducte erschienen unverändert und ergaben bei der Analyse beziehungsweise 58,70 Proc. und 57,74 Proc. Eisen, d. h. einen Gehalt, welcher der Formel  $\text{Fe}_4\text{As}$  annähernd entspricht, deren berechneter Eisengehalt 59,89 c. sein würde.

**Arseneisen von der Formel:  $\text{Fe}_4\text{As}$ .** — Beim Probiren verschiedener arsenhaltiger Erze auf trockenem Wege bildet sich häufig eine Speise, welche im Wesentlichen aus Eisen und Arsenik besteht; obgleich selbe nun in der Praxis unter verschiedenen Bedingungen erzeugt wird, ist sie sich doch stets sehr ähnlich, sowohl in äusserer Beschaffenheit, chemischer Zusammensetzung. Die zwei folgenden Beispiele sind zur Erläuterung dieser Verhältnisse aus einer grossen Reihe von Versuchen ausgewählt worden, welche Smith im metallurgischen Laboratorium des Vaters ausgeführt hat.

1) Ein goldhaltiges Erz, welches aus Eisenkies, Arsenikalkies, Eisenspath, Quarz u. s. w. zusammengesetzt war, gab beim Schmelzen mit Natriumcarbonat, Soda, Mennige und Holzkohle und Umrühren mittelst eines Eisenspatzels eine Speise von folgender Zusammensetzung:

Eisen . . . . .	70,93
Arsenik (aus dem Verlust gefunden) . . .	28,89
Schwefel (= $\text{FeS}$ 0,49) . . . . .	0,18

2) Eine Probe arsenhaltigen Bleiglanzes gab beim Schmelzen mit Natriumcarbonat und Eintauchen eines Stückes Schmiedeeisen eine Speise von folgender Zusammensetzung:

Eisen . . . . .	72,17
Arsenik (aus dem Verlust gefunden) . . .	27,58
Schwefel (= FeS 0,69) . . . . .	0,25

Die Zusammensetzung der Speise kann in beiden Fällen sehr nähernd durch die Formel  $\text{Fe}_8\text{As}$  ausgedrückt werden. Der Procentgehalt an Eisen und Arsenik, nach dieser Formel berechnet, würde

Eisen . . . . .	69,14
Arsenik . . . . .	30,86

Die Speise (englisch gleichfalls *speise*) ist graulichweiss, hart sehr spröde. Der Bruch ist glänzend, krystallinisch und von dichter Textur, einigen Arten des weissen gefeinten Eisens ähnlich. Die Temperatur, bei welcher sich die Speise bildet, liegt weit unter dem Schmelzpunkte des Schmiedeeisens, und die Bedingung ihrer Bildung ist, dass das Arsenik sich mit dem Maximalgehalt an Eisen verbindet. In geschmolzenem Zustande zeigt sie sich sehr flüssig und füllt die Formen, in welche sie gegossen wird, beim Erstarren scharf aus.

Der Verfasser besitzt eine halbe Kanonenkugel, welche er vom Director der Blaina-Eisenwerke, Levick, erhalten hat und die sich einer grossen Zahl Geschosse von Sinope befand, die als Alteisen verkauft waren. Ihr Durchmesser beträgt  $5\frac{3}{4}$  Zoll; sie ist gerade in der Mitte gebrochen. Die Bruchfläche zeigt eine ausgezeichnete strahlenförmig krystallinische Structur; es erstrecken sich lange schmale, glänzende Flächen vom Mittelpunkt nach der Peripherie. Farbe ist grauweiss, etwa wie die von weissem Eisen. Es zeigte in Folge schlechten Gusses viele Hohlräume. Die Borspäthe einer Kugel sind 1859 von Dr. Noad analysirt worden und ergaben:

Silicium . . . . .	Spuren
Schwefel . . . . .	0,57
Phosphor . . . . .	Spuren
Arsenik . . . . .	16,20

Eine zweite Analyse ergab beinahe dieselben Resultate. Nimmt man das Aequivalent des Arsens zu 75 an, so würde die Zusammensetzung des Metalls ungefähr der Formel  $\text{Fe}_{14}\text{As}$  entsprechen. Ein Stück Schiene, welches aus diesen Kugeln hergestellt wurde, hatte einen glänzenden, sehr krystallinischen Bruch und liess sich nicht schweissen. Es hielt 0,87 Proc. Arsenik. Das Arsenik wurde als arsensaure Arseniakmagnesia bestimmt.

Die Franzosen fanden im Arsenal zu Algier nach der Eroberung Bomben und Kanonenkugeln, welche als solche werthlos waren und in Folge dessen nach Frankreich gesendet wurden, theils zum Umgiessen, theils zur Darstellung von Schmiedeeisen; aber man überzeugte sich bald, dass das Metall, woraus sie bestanden, gar nichts werth war. Bertin fand darin eine grosse Menge Arsenik, und aus seiner Beschreibung

vor, dass das äussere Ansehen des Metalls auf dem Bruche ganz dem oben beschriebenen glich. Die Vollkugeln waren noch spröder als die Bomben. Die Analysen von Berthier ergaben folgende Resultate:

	Bomben	Vollkugeln
Arsenik . . . . .	9,8	27,0
Kohlenstoff . . . .	1,5	1,0
Eisen . . . . .	88,7	72,0
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0
Specif. Gewicht . .	7,585	7,65

Die Masse enthielt weder Schwefel, Mangan und Kupfer, noch Silicium. Beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure wurde die Gesamtmenge des Arsens unlöslich zurückgelassen als schwarzes körniges Pulver (vielleicht  $\text{FeAs}$ ), welches sich nur sehr langsam und schwierig an der Luft oxydirte, selbst wenn es mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet wurde. Dagegen oxydirte sich das Metall beider Arten von Geschossen sehr schnell an der Luft, wenn es häufig mit Wasser befeuchtet wurde; handelte man dann die oxydirte Substanz mit Chlorwasserstoffsäure, so blieb der Kohlenstoff zurück mit einer grossen Menge von Arseneisen, während sich kein Arsenik in der Lösung fand: ein Beweis, dass sich bei der Oxydation kein arsensaures Salz gebildet hatte. Man glaubte, dass diese Geschosse in Spanien gegossen seien, aber man wusste nichts über ihr Alter. Berthier war in Ungewissheit bezüglich des Erzes, aus welchem das Metall erschmolzen, und schloss, dass es nicht Mispickel sein können, da die Analyse keinen Schwefel ergab. Er neigte daher der Ansicht zu, dass sich irgendwo in Spanien reichliche Abgerungen von Arseneisen oder arsensauren Eisensalzen befinden müssen<sup>1)</sup>. Indessen würde es gar nicht schwierig sein, bei richtiger Wahl der Flussmittel auch aus Mispickel ein schwefelfreies Arseneisen herzustellen.

**Arsenigsaures Eisenoxydul** (*Arsenite of protoxide of iron*),  $\text{FeO}$ ,  $\text{AsO}_3$ . — Berzelius beschreibt dies Salz als einen weissen Niederschlag, welcher sich in kaustischem Ammoniak löst, beim Auswaschen sehr schnell oxydirt und dann die Farbe von gelbem Ocker annimmt. Wird es in einem geschlossenen Gefässe in diesem Zustande erhitzt, so verliert es zuerst Wasser ab und schmilzt dann, wobei arsenige Säure sublimirt, und eine rostfarbene geschmolzene Masse zurückgelassen wird<sup>2)</sup>.

**Arsensaures (arseniksaures) Eisenoxydul** (*Arsenate of protoxide of iron*),  $2\text{FeO}$ ,  $\text{AsO}_3$ . — Nach Berzelius wird dieses Salz

<sup>1)</sup> Ann. d. Mines, 3. s. 11, p. 501. 1837.

<sup>2)</sup> Tr. 3, p. 581.



als weisses Pulver niedergeschlagen, welches an der Luft zuerst braun, dann schmutzigrün wird, indem das Oxydul nach und nach in Oxydul übergeht. Wird das neutrale Salz in einem geschlossenen Gefäss erhitzt, so nimmt es eine dunkelgraue Farbe an und giebt ein Sublimat von arseniger Säure ab; das Eisenoxydul wird nämlich höher oxydirt auf Kosten des Sauerstoffs der Arsensäure, welche dabei zu arseniger Säure reducirt wird. Arsensaures Eisenoxydul löst sich etwas in kaustischem Ammoniak, und die Lösung wird grün an der Luft; aber es bildet nicht wie das analoge phosphorsaure Salz eine in Wasser unlösliche Ammoniakverbindung <sup>1)</sup>).

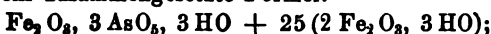
**Arsensaures Eisenoxyd** (*Arsenate of sesquioxide of iron*),  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{AsO}_3$ . — Berzelius beschreibt dasselbe als weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen roth wird und 17,68 Proc. oder 12 Aeq. Wasser abgiebt. Bei beginnender Rothgluth zeigt es eine schwache Lichterscheinung und erscheint nachher bleicher und mehr gelblich von Farbe. Es löst sich in Säuren. So lange es feucht ist, löst es sich auch sogleich beim Uebergiessen mit kaustischem Ammoniak, nach dem Trocknen dagegen kann es nur noch durch Digeriren mit diesem Alkali gelöst werden. Die Lösung ist roth und durchscheinend; lässt man sie an einem warmen Orte stehen, so entwickelt sich Ammoniak, ohne dass das arsensaure Salz niederschlägt; die Flüssigkeit, welche ihren Geruch gänzlich verloren hat, bleibt klar und trocknet zuletzt zu einer durchsichtigen, rubinrothen, von Spalten durchzogenen Masse ein, welche aus einem Doppelsalze besteht. Letzteres wird zum Theil von Wasser zersetzt und löst sich in Ammoniak; bei trockener Destillation dagegen gehen Wasser, Ammoniak und zuletzt arsenige Säure über, und es bleibt eine grüne Masse in der Retorte zurück <sup>2)</sup>. Berzelius giebt nicht an, wie er das Salz dargestellt habe; indessen erhält man einen reichlichen Niederschlag davon, wenn man zu verdünnter, etwas saurer Eisenchloridlösung arsensaures Kali fügt. Der Niederschlag ist übrigens nicht rein weiss, sondern hat einen Stich ins Blassbraune. Trocknet man das auf diese Weise erhaltene Salz allmählig, so nimmt es eine etwas dunklere Farbe an; in geschlossener Röhre zur Rothgluth erhitzt, giebt es zuerst Wasser ab, dann etwas krystallinisches Sublimat von arseniger Säure. Es schmilzt nicht und behält beinahe dieselbe Farbe, wie vor dem Glühen.

**Arsensaures Eisenoxyd von der Formel:**  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{AsO}_3$  (*Sesquiferrous arseniate*, Berzelius). — Das krystallisirt vorkommende Mineral Skorodit hat die Formel:  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{AsO}_3 + 4\text{HO}$ . Es kann künstlich dargestellt werden durch Oxydation des neutralen arsensauren Eisenoxyduls mittelst Salpetersäure, wenn man entweder alle über-

<sup>1)</sup> Berzelius, 3, p. 581.

<sup>2)</sup> 3, p. 602.

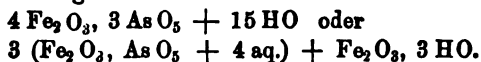
schüssige Säure verdampft, oder das gebildete arsensaure Eisenoxyd mit Ammoniak, wodurch es weder gelöst noch zersetzt wird, ausfällt. Es wird theilweise von Kali zersetzt unter Bildung eines basischen Salzes, welches äusserlich dem mit Kali gefällten Eisenoxyd gleicht, durch einen ferneren Zusatz von Kali aber nicht zersetzt wird. Dies basische Salz enthält 7,0 Proc. Arsensäure und 13,4 Proc. Wasser. Berzelius gab ihm die folgende sehr zusammengesetzte Formel:



bei beginnender Rothgluth leuchtet es plötzlich auf.

**Arsensaures Eisenoxyd von der Formel:**  $2 \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{AsO}_5 + 12 \text{HO}$ . — Das Salz kommt bei Freiberg als Mineral vor und hat den Namen Eisensinter (Pittizit) erhalten<sup>1)</sup>.

Das ausgezeichnet schöne Mineral, welches Würfelerz oder Pharmakosiderit genannt wird, entspricht in seiner Zusammensetzung, nach Rammelsberg, der folgenden Formel:



Aus der schönen grünen Farbe, welche das Mineral gewöhnlich besitzt, sollte man auf einen Eisenoxydgehalt desselben schliessen, wie das auch von Berzelius geschehen ist. Dies Beispiel einer grünen Färbung in einem reinen Eisenoxysalze ist so vollständig absonderlich, dass man erst einen über allen Zweifel erhabenen Beweis verlangen muss, ehe man daran glaubt.

Arsenik kann aus seiner Verbindung mit Eisen vollständig ausgezogen werden, wenn man das fein gepulverte Metall mit Salpeter und Soda in einem Goldtiegel erhitzt. Wäscht man den Rückstand aus, so wird das Arsenik als arsensaures Alkali gelöst, während reines Eisenoxyd zurückbleibt. In ähnlicher Weise kann arsenige Säure oder Arsensäure vollständig aus jedem Eisensalz ausgezogen werden, wenn dasselbe mit einem fixen kohlensauren Alkali im Platintiegel geschmolzen wird. Arsensäure kann aus einer Lösung vollkommen ausgefällt werden als arsensaure Ammoniak-Magnesia. Hierzu muss das Eisensalz in Chlorwasserstoffsäure gelöst, oxydirt, mit Weinsteinssäure und dann mit einem Ueberschuss von Ammoniak und einer Lösung eines Magnesiasalzes, welche vorher mit einer hinreichenden Menge Ammoniaksalz vermischt war, um die Fällung der Magnesia durch Ammoniak zu verhüten, behandelt werden. Nach mehrstündigem Stehenlassen wird die Gesamtmenge des Arsens in dem prachtvoll krystallisirten Magnesiasalze niedergeschlagen, welches auf einem Filtrum zu sammeln, mit stark ammoniakhaltigem Wasser auszuwaschen, bei 100° zu trocknen und dann zu wiegen ist. Das so getrocknete Salz entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel:  $2 \text{MgO}, \text{NH}_4\text{O}, \text{AsO}_5 + \text{HO}$ ; es enthält 60,53 Proc. Arsensäure

<sup>1)</sup> Rammelsberg, Handb. 1860. S. 371.

und 21,05 Proc. Magnesia. Wird das Salz schnell zur Rothgluth erhitzt, so verliert es Wasser und Ammoniak; aber das letztere übt einen reduzierenden Einfluss auf die Arsensäure aus und bewirkt einen Verlust von 4 bis 12 Proc. Arsenik.

**Oberflächenhärtung von Eisen oder Stahl durch Arsenik.** — C. Ekman zu Gothenburg in Schweden hat hierüber dem Verfasser Folgendes mitgetheilt: Geraspелtes Leder, Horn oder andere stickstoffhaltige animalische Substanzen werden mit einer Lösung von arseniger Säure in Chlorwasserstoffsäure bis zur Consistenz einer gewöhnlichen Mehlsuppe gemischt. Das Metall, z. B. eine Feile, wird mit dieser Flüssigkeit etwa  $\frac{1}{16}$  Zoll dick überpinselt und dann zu heller Rothgluth in einer Muffel oder einem eisernen Cylinder, wie diese Gefässe zur gewöhnlichen Härtung des Stahls gebräuchlich sind, erhitzt. Es bildet sich eine weisse Oberfläche von Arseneisen, welche grosse Härte besitzt. So behandeltes Eisen soll vorzüglich gegen Rost geschützt sein, wofür folgende Thatsache spricht. Man wählte zwei Stücke in allen Beziehungen gleichen Eisens aus und unterzog eines davon der oben beschriebenen Härtung. Fünfzehn Jahre lang blieben beide Proben genau unter denselben Verhältnissen aufbewahrt. Das ungehärtete Stück zeigte sich nach dieser Zeit durch und durch verrostet, während das andere seine ursprüngliche glänzend weisse Oberfläche bewahrt hatte. Sollte es sich durch fernere Versuche bestätigen, dass Arsenik auf diese Weise Eisen vor Rost zu schützen vermag, so dürfte seine Anwendung von grosser praktischer Wichtigkeit werden. Es kann nicht verhehlt werden, dass dem Verfasser der Versuch nicht so glückte; denn Eisenstücke, welche zwischen Holzkohlenpulver und einem Arsenalkali einige Zeit lang zur Rothgluth erhitzt worden waren, zeigten zwar eine harte Oberfläche, wurden aber durch dieselben keineswegs gegen Rost geschützt.

## S i l i c i u m.

Es giebt kein zweites Element, dessen Studium wichtiger für die Darstellung und Verarbeitung des Eisens wäre, als das Silicium; und doch ist unsere Kenntniss von der Einwirkung des Siliciums auf das Eisen noch sehr unvollkommen. Silicium ist nicht nur ein steter Begleiter des Roheisens, sondern spielt auch im Zustande der Kieselsäure eine wichtige Rolle bei der Schlackenbildung, sowohl bei der Reduction des Eisens aus dem Erze, auch bei der Umwandlung des Roheisens zu Schmiedeeisen. Aus diesem

unde möge hier eine gedrängte Beschreibung des Siliciums und seiner Eigenschaften Platz finden. Am meisten haben sich Wöhler und Deville die Kenntniss dieses Elementes verdient gemacht, welches einen so grossen Antheil nimmt an der Zusammensetzung der festen Erdrinde.

Atomgewicht 22,2, nach Dumas 21,075 <sup>1)</sup>, wenn die Kieselsäure nach der Formel  $\text{SiO}_3$ , dagegen 14,8, beziehungsweise 14,05, wenn die Kieselsäure nach der Formel  $\text{SiO}_2$  zusammengesetzt angenommen wird <sup>2)</sup>.

Silicium existirt, nach Deville, in drei allotropischen Zuständen: einem amorphen, graphitartigen und diamantähnlichen, gleicht also in dieser Beziehung dem Kohlenstoff <sup>3)</sup>.

**Amorphes Silicium.** — Berzelius giebt hiervon folgende Beschreibung: Es ist ein dunkelbraunes Pulver, welches die Elektrizität nicht leitet und im trockenen Zustande den Fingern und allen Gegenständen, mit denen es in Berührung kommt, anhängt. Es lässt sich nicht schmelzen, unterliegt aber, hoher Temperatur ausgesetzt, einer beträchtlichen Veränderung, indem es ein höheres specifisches Gewicht und dunklere Farbe annimmt. Berzelius betrachtete das Silicium, nachdem es erhitzt worden war, als eine allotropische Varietät, welche er mit  $\alpha$  Kohlenstoff nach ähnlicher Behandlung verglich. Silicium vor der Erhitzung wurde mit  $\alpha\text{Si}$  (Alphasilicium oder Alphakiesel), Silicium nach Erhitzung mit  $\beta\text{Si}$  (Betasilicium) bezeichnet.

$\alpha\text{Si}$ . Brennt sehr lebhaft an der Luft, wobei aber nur etwa ein Drittel desselben oxydirt, indem der Rest durch die sich bildende Haut an Kieselsäure geschützt wird. Noch lebhafter verbrennt es in Sauerstoffgas unter Bildung von etwas Wasser und mit einer schwachen blauen Flamme an seiner Oberfläche, ein Beweis für die Gegenwart von Wasserstoff; dieselben Erscheinungen zeigt das Silicium aber auch dann noch, nachdem man die Vorsicht gebraucht hat, es im Vacuum beinahe zur Rothgluth zu erhitzen. Es wird von Schwefel-, Salpeter-, Chlorwasserstoffsäure oder Königswasser weder gelöst noch oxydirt, selbst nicht beim Kochen; aber es löst sich in Fluorwasserstoffsäure auch ohne Anwendung von Wärme und in einer heissen concentrirten Lösung von kaustischem Kali unter Wasserstoffentwicklung.

$\beta\text{Si}$ . Behandelt man  $\alpha\text{Si}$ , nachdem man es erhitzt hat, mit Fluorwasserstoffsäure, so wird die beigemengte Kieselsäure ausgezogen, und es bleibt ein dunkles chocoladenbraunes Pulver zurück, welches in Schwefelsäure untersinkt

<sup>1)</sup> L. u. K. Jahresber. 1859, S. 5. — <sup>2)</sup> Vergl. S. 26, Anm.

<sup>3)</sup> Im Folgenden sind hauptsächlich nachstehende Quellen benutzt worden: Berzelius, T. I, p. 305 ff.; Deville, Mémoire sur le Silicium, Ann. de Chim. et de Phys. 3. s. 49, pp. 62 — 78, 1857; Wöhler, Ann. de Chim. et de Phys. 3. 47, p. 116. 1856.

und sich nun nicht mehr, weder in atmosphärischer Luft, noch in Sauerstoffgas entzündet. Es verbrennt nicht in Berührung mit chloresaurem Kali oder Salpeter, selbst nicht bei Anwendung schwacher Rothgluth. Weder Fluorwasserstoffsäure, noch eine Lösung von kaustischem Kali wirken darauf ein, selbst nicht bei Kochhitze, aber es löst sich sehr leicht in einer Mischung von Fluorwasserstoff- und Salpetersäure, wobei sich Stickstoffoxyd entwickelt.

Berzelius beschreibt mehrere Methoden der Darstellung des Siliciums, nämlich: Erhitzung von Kalium in Fluorsilicium; Erhitzung von Fluorkalium und Fluorsilicium mit Kalium; Erhitzung von Kalium in Chlorsiliciumdampf und Ausziehen des Chlorkaliums aus dem Product durch Waschen; Erhitzen von Kieselsäure mit Kalium. Die letzte Methode rühmt er sehr, und Deville empfiehlt sie gleichfalls als die beste, um reines amorphes Silicium in grösseren Mengen zu erhalten. Deville's Anleitung zur Ausführung dieser Methode ist folgende: Man füllt ein weites Glasrohr im Inneren vollständig mit dünnen Glimmerblättchen aus und bringt dann mehrere kleine Porzellanschiffchen mit Natrium hinein. Das Rohr wird mittelst eines Korkes mit einer tubulirten Retorte verbunden. Der Hals der Retorte ist mit einem anderen Korne versehen, durch welchen zwei Röhren gehen, eine, welche trockenes Wasserstoffgas zuleitet, und eine zweite, welche mit einem trichterförmigen Mundstück versehen ist. Durch Einschütten von etwas Quecksilber in die Retorte wird das untere Ende der letzten Röhre verschlossen. Jetzt lässt man einen Strom von Wasserstoffgas durch den Apparat streichen und erhitzt dann das Rohr zur Rothgluth; hierauf wird das anzuwendende Chlorsilicium durch die Trichterröhre in die Retorte gebracht. Man erhitzt die Retorte schwach, so dass das Chlorsilicium kocht und seine Dämpfe über das Natrium gehen, von welchem sie absorbirt werden unter Entwicklung einer nicht unbeträchtlichen Menge Licht und Wärme. Man setzt den Process so lange fort, bis das Natrium erschöpft zu sein scheint, selbst wenn das Rohr vollständig erweicht und verkrümmt wurde. Ohne diese Vorsicht würde Natrium unzersetzt zurückbleiben. Das Product, welches in Chlornatrium und Silicium besteht, wird lange Zeit hindurch mit kochendem Wasser ausgewaschen und dann getrocknet. Das so dargestellte Silicium gleicht, nach Deville, vollständig dem  $\beta$ Si von Berzelius. In Wasser suspendirt erscheint es bei Sonnenlicht, wie Deville angiebt, glänzend und glimmerig. — Sollte dies nicht auf Krystallisation deuten? — Es schmilzt, was den Angaben von Berzelius widerspricht, bei einer Temperatur, welche zwischen den Schmelzpunkten von Gusseisen und Stahl liegt, und zum Schmelzen kann man sich füglich kleiner Kohlentiegel bedienen. Nach dem Erstarren bietet es sehr deutliche Anzeichen von Krystallisation dar; die Kügelchen sind parallel zu Kreisen gestreift, welche einander unter scheinbar ziemlich gleichen Winkeln schneiden; Spaltbarkeit ist nicht wahrzunehmen; die Farbe ist tief stahlgrau und der Glanz erignert an

len von Eisenglanz; dies Silicium ritzt nicht nur, sondern schneidet sogar Glas mit größter Leichtigkeit. Es ist sehr spröde.

Auch die folgende Methode empfiehlt Deville für die Darstellung morphen Siliciums. Es wird ein eisenfreies Glas hergestellt, indem man in einem Platintiegel eine Mischung von 98 Gewichtstheilen Kieselsäure, 7 isländischen Doppelspath und 21 reiner geschmolzener Pottasche rührt. Dies Glas wird im grobgestossenen Zustande mit so viel Natrium, als zur Zersetzung von weniger als der Hälfte desselben erforderlich, in ein gewöhnliches Glasrohr gebracht, welches grade zur Rothgluth erhitzt wird. Es entwickelt sich keine Hitze während der Reduction der Kieselsäure, und die Operation ist als vollendet anzusehen, wenn das Natrium, welches zwischen den Glastheilchen lagerte, verschwunden ist. Die so erhaltene schwarze Masse wird in einem Kohlentiegel, der von einem gewöhnlichen bedeckten Tiegel eingeschlossen ist, einer intensiven Hitze im Gebläseofen unterworfen. Man findet dann das Silicium zerstreut durch das geschmolzene, obsidianähnliche Glas in der Form von kleinen, sehr spröden, stahlgrau gefärbten Kügelchen, welche leicht gewonnen werden können, wenn man die glasige Masse in kleine Stückchen zerbricht.

Buff und Wöhler geben die folgende Methode an, um amorphes Silicium aus der Doppelfluorverbindung von Natrium und Silicium herzustellen. Dies Salz wird mit ungefähr dem gleichen Gewichte geschmolzenen Kochsalzes gemischt. Zu der Mischung wird Natrium in kleinen Bruchstücken gefügt und das Ganze in einen rothglühenden Thontiegel geworfen, welchen man hierauf bedeckt und wieder zu schwacher Rothgluth erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Masse mit salzsäurehaltigem Wasser gekocht, und das zurückbleibende Silicium zuletzt mittelst Fluorwasserstoffsäure von eingemengter Kieselsäure befreit<sup>1)</sup>.

Silicium kann ferner dargestellt werden, indem man den Strom einer Batterie von vier Bunsen'schen Elementen durch eine geschmolzene Mischung von gleichen Gewichtstheilen Fluorkalium und Fluornatrium leitet, in welcher vorher gebrannte Kieselsäure aufgelöst wurde.

Das Silicium scheidet sich am negativen Pole aus und Sauerstoff entweicht am positiven. Als Polplatte kann hierbei Kohle gebraucht werden. Die Kieselsäure löst sich übrigens leicht, wenn sie zu der geschmolzenen Mischung der Fluor-Alkalien gefügt wird.

In Deville's Beschreibung des amorphen Siliciums scheint sich ein kleiner Widerspruch zu finden. So schreibt er mit Rücksicht auf das Silicium, welches durch die Einwirkung von Natrium bei Rothgluth auf Chlor-silicium gebildet wird, dass die Substanz, welche man sammelt, vollständig dem Silicium entspricht, welches Berzelius mit starker erhitztem Kohlenstoff vergleicht, und bezeichnet dies als amorphes Silicium; dagegen giebt er

<sup>1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. 3. s. 52, p. 288. 1858.

unter dem Capitel „graphitartiges Silicium“ an, dass diese Varietät alle diejenigen Eigenschaften theilt, welche Berzelius dem stark erhitzten Silicium zuschreibt, mit der Ausnahme vielleicht, dass es noch grösseren Widerstand bei der Verbrennung in Sauerstoff leistet. Es scheint beinahe, als wenn die Methoden, welche Deville für die Darstellung amorphen Siliciums angiebt, in der That krystallinisches Silicium geben, nicht aber das eigentliche „Si von Berzelius. Indessen kann man wohl Zweifel hegen, ob diese Varietät jemals vollständig rein dargestellt worden ist und nichts desto weniger zugleich vollständig amorph war.

**Graphitisches Silicium.** — Diese ausgezeichnete Substanz wurde zuerst von Deville in Mischung mit Aluminium erhalten, und Wöhler beschrieb zuerst eine zureichende Methode für ihre Darstellung. Diese letztere besteht darin, dass man beim Schmelzpunkt des Silbers in einem hessischen Tiegel Aluminium mit seinem 20- bis 40fachen Gewicht vollständig trocknen Fluor-Kalium-Siliciums schmilzt. Die Masse wird eine Viertelstunde lang geschmolzen erhalten und dann abkühlen gelassen. Zerbricht man nun den Tiegel, so findet man in einer weissen oder graulichen Masse einen metallischen König von dunkler eisengrauer Farbe; derselbe besteht aus Aluminium, in welchem eine grosse Menge krystallischen Siliciums eingelagert ist. Der König wird zerbrochen, aber nicht gepulvert, und dann mit heisser concentrirter Salzsäure behandelt, bis kein Wasserstoffgas mehr entweicht; oder er wird nochmals umgeschmolzen und das Aluminium vorsichtig vom Silicium, welches sich am Boden abgesetzt und angehäuft hat, abgegossen. Das geschmolzene Aluminium spielt hier einfach die Rolle eines Lösungsmittels, aus dem sich beim Erstarren das gesammte Silicium in krystallinischer Form ausscheidet. Der unlösliche Rückstand wird in einem Platingefäss mit ziemlich starker Fluorwasserstoffsäure erhitzt, welche die Kieselsäure auszieht. Man erhält so eine krystallinische Substanz, welche nur noch gewaschen und getrocknet zu werden braucht. Diese ist eben das graphitische Silicium, das sich in der That beim Erstarren ebenso vom Aluminium trennt, wie der Graphit unter gleichen Bedingungen vom Roheisen. Bei mehreren Experimenten gaben 100 Gewichtstheile Aluminium 70 bis 80 Theile der siliciumhaltigen Legirung, welche 65 bis 75 Proc. krystallinischen Siliciums enthielt. Das so dargestellte Silicium erscheint in der Form von glänzenden undurchsichtigen Blättchen, die vollständig dem Graphit aus Hohöfen gleichen, nur mit dem Unterschiede, dass ihr Glanz noch metallischer ist und ihre Farbe mehr ins Bleigraue neigt. Zuweilen wird es in ausgebildeten hexagonalen Tafeln erhalten. Es ist sehr hart, ritzt Glas, aber nicht Topas. Bei 100° C. ist sein specif. Gewicht 2,490. Es leitet die Elektrizität gut. Man kann es zur annähernden Weissgluth in Sauerstoff erhitzen, ohne dass es brennt oder sein Gewicht verändert; erhitzt man es mit kohlensaurem Kali zur Rothgluth, so zersetzt es die Kohlensäure unter lebhafter Lichtentwicklung und verwandelt sich in Kieselsäure; erhitzt man es zu be-

nender Rothgluth in einem Strome trockenen Chlorgases, so verbrennt vollständig zu Chlor-Silicium; während bei ähnlicher Behandlung dessen in einem Strome feuchten Chlorgases die Siliciumkrystalle in Pseudorphosen von durchscheinender und leicht zerreiblicher Kieselsäure umgewandelt werden.<sup>1)</sup>

**Diamantartiges oder octaëdrisches Silicium.** — Silicium t sich in geschmolzenem Zink und scheidet sich beim Erstarren in ausgezeichnet schön ausgebildeten octaëdrischen Krystallen aus, die dem regulären System angehören, also nicht in hexagonalen Tafeln wie aus Zinn. Wöhler und Deville geben die folgende Anleitung zur Herstellung dieser Krystalle: Es werden 300 Gewichtstheile Kieselfluorid, 80 in Stückchen zerschnittenen Natriums und 400 gekörnten Zinks gleichförmig gemischt und zu starker Rothgluth in einem bedeckten Thongel erhitzt, bis Alles gut geschmolzen erscheint. Hierauf lässt man deniegel abkühlen. Um ein Zerfressen des letzteren zu verhüten, muss die Operation möglichst schnell ausgeführt werden. Beinahe das gesammte Silicium findet sich dann krystallisirt im oberen Theile des Zinkkönigs. Dieser wird nun so weit erhitzt, dass das Zink gerade schmilzt. Dasselbe lässt sich dann abgiessen, während das Silicium mit geringen Mengen adreirenden Zinks zurückbleibt. Das abgegossene Zink kann zu demselben Zwecke wieder verwendet werden. Das Silicium wird mit concentrirter Salzsäure behandelt, die das Zink und etwa vorhandenes Eisen auflöst, wogegen Blei, welches im Zink enthalten war, zurückbleibt und durch starke Salpetersäure entfernt werden muss, worauf das Silicium gut mit Wasser auszuwaschen ist. Sodann wird es mit Fluorwasserstoffsäure behandelt, um es von Kieselsäure und etwa anhängenden Tiegelftheilchen zu befreien, endlich gewaschen und getrocknet. Man kann es nun als rein betrachten. Will man es schmelzen, so mischt man es mit etwas Kieselfluorkalium und erhitzt die Mischung in doppeltem Tiegel unter einer Decke von grobstossenen bleifreiem Glase bis zum Schmelzpunkt des Roheisens. Der Tiegel wird dann aus dem Ofen genommen und, wenn er nicht mehr glüht, in kaltes Wasser getaucht, um das Glas zerreiblicher zu machen, sodann richtig zerbrochen und etwaige dem Siliciumklumpen anhängende Stücke gelöst. Das Silicium muss hierauf noch längere Zeit mit concentrirter Fluorwasserstoffsäure digerirt werden. Sowohl das geschmolzene, als das krystallirte Silicium wird angegriffen und gelöst von einer Mischung aus Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure<sup>2)</sup>. Der Verfasser hat die eben beschriebene Methode oft ausgeführt und stets schöne Krystalle bekommen. Derselbe untersuchte auch den Einfluss verschiedener Körper auf das krystallisirte Silicium und fand, dass Schwefelsäure selbst nach einer zwanzigstündigen Behandlung beim oder wenig unterm Siedepunkte durchaus nicht darauf ein-

<sup>1)</sup> L. u. K. Jahresber. 1859, S. 155.

<sup>2)</sup> L. u. K. Jahresber. 1861, S. 202.



wirkte, dass eine concentrirte Lösung von Kali oder Natron es dagegen unter Wasserstoffgasentwicklung auflöste. Wird dasselbe in geschmolzenes in einem Goldtiegel befindliches Kalihydrat geworfen, so findet eine heftige mit Aufbrausen verknüpfte Reaction statt. Es ist ein wunderbar schönes Experiment, wenn man die Krystalle des Siliciums in eine im Goldtiegel geschmolzene Mischung von Kali und Salpeter wirft; eine Feuererscheinung mit purpurrothem Lichte tritt hierbei auf, sobald der einzelne Krystall hineinfällt und plötzlich verschwindet; wirft man viele mit einem Male hinein, so wird die ganze Oberfläche mit einer purpurrothen Flamme bedeckt. Das Product ist klar und farblos. Keine Einwirkung konnte wahrgenommen werden, wenn das Silicium in Schwefeldampf zur Rothgluth erhitzt wurde.

Eigenthümliche Erscheinungen treten auf, wenn man Chlorsilicium über hellrothglühendes Aluminium in einem Porzellanrohre leitet. Es wird zu dem Experiment genau derselbe Apparat angewendet, welcher bereits oben bei der Darstellung des amorphen Siliciums beschrieben ist, nur dass statt des Glasrohres ein Porzellanrohr und statt Natrium hier Aluminium angewendet wird. Der Dampf des Chlorsiliciums wird in Berührung mit dem Aluminium zersetzt, es entwickelt sich Hitze und kleine helle Funken blitzen hier und da in dem Rohre auf. Das rührt, nach Deville, offenbar von einem Emporwerfen metallischer Substanz her, was allerdings schwer zu erklären ist, wodurch sich aber andererseits die folgende höchst eigenthümliche Erscheinung erklärt. Zieht man nämlich die kleinen Schiffchen aus dem Rohre, so findet man sie ganz mit grossen prachtvollen Nadeln von Silicium gefüllt, welche in solcher Weise angeordnet sind, dass man auf den Schluss kommt, Silicium oder Aluminium sei flüchtig. Diese Erscheinung lässt sich eben nur durch das Emporwerfen von Substanz im Augenblicke der Reaction erklären. Die Nadeln sind öfters so lebhaft irisirend wie Eisenglanz, der dem Silicium überhaupt in Farbe und Härte gleicht. Das Silicium hat eine dunkle eisengraue Farbe mit röthlichem Reflex; es ritzt Glas stark und schneidet es sogar wie Diamant.

Anfänglich nahm man an, dass diese Krystalle rhomboëdrisch seien, aber Senarmont und Descloizeaux untersuchten sie genauer und gelangten zu der Ueberzeugung, dass sie zum regulären System gehören. Descloizeaux fand bei einigen, Deville gehörigen Proben reguläre, fast isolirt stehende Octaëder, welche er messen konnte. Die Krystalle sind so auf einander gewachsen, dass sie sonderbar verlängerte Gruppen bilden <sup>1)</sup>. Sie endigen in drei Flächen, die dem gewöhnlichen Kalkspathrhomboëder gleichen. Die reguläre sechseitige Säule, welche die Siliciumkrystalle zeigen, ist nur als besondere Entwicklung der Mittelflächen des Granatoëders zu betrachten, weshalb vielleicht auch die schönen Krystalle Wöhler's mit hexagonaler Grundfläche zum regulären System gehören <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. 3. s. 47. p. 169. 1856

Deville glaubt, dass Silicium auch durch Schmelzung krystallisiren und dass die häufig vorkommende Form einer sechsseitigen Pyramme vollständig einem Diamant mit gekrümmten Flächen gleiche, und, er, auf einem Achtundvierzigflächner des regulären Systems zurückgeführt werden könne.

Durch die Reaction zwischen Aluminium und Chlorsilicium bei hoher Temperatur erzeugt sich Chloraluminium, welches sich verflüchtigt. In ähnlicher Weise, wie sehr stark glänzende, irisirende, hexagonale Blätter von Graphit in grosser Menge gebildet werden, wenn Chlorsilicium über geschmolzenes Gusseisen geleitet wird, so zersetzt sich der Rest von Chlorsilicium, wenn er über metallisches Zink in einem zur Rothgluth erhitzten Porzellanrohre geleitet wird, unter Ausscheidung von runden Siliciumkrystallen; und in der Zinkmasse, welche sich im kälteren Theile des Rohres condensirt, finden sich Krystalle von graphitischem Silicium zerstreut<sup>2)</sup>. Freilich ist die Existenz des graphitischen Silicium, wie oben erwähnt, überhaupt zweifelhaft.

Boussingault und Wöhler haben sich um die Entdeckung vieler Siliciumverbindungen von grossem wissenschaftlichem Interesse verdient gemacht, Beschreibung hier folgt<sup>3)</sup>.

**Kieselwasserstoff** (*Siliciuretted hydrogen*). — Derselbe wurde erhalten, gemischt mit einer grossen Menge freien Wasserstoffgases, von der Oberfläche siliciumhaltigen Aluminiums, welches als positive Pol in einer wässrigen Lösung von Chlornatrium fungirte für einen galvanischen Strom von 8 bis 12 Bunsen'schen Elementen. Er wird ebenfalls gebildet, wenn man Kieselaluminium in verdünnter Chlorwasserlösung auflöst; aber das so entwickelte Gas enthält nicht genug Kieselwasserstoff, um sich freiwillig zu entzünden, selbst wenn ein mit Silicium gesättigtes Aluminium angewendet wird, da sich der grössere Theil des Siliciums in Krystallblättchen und als feines schwarzes Pulver aussetzt. Kieselwasserstoff wird ferner in kleinen Mengen erzeugt durch Reduktion von Chlorwasserstoffsäure auf Kieselmangan<sup>4)</sup>.

Kieselwasserstoffgas entzündet sich freiwillig an der Luft unter Bildung dichten weissen Rauchs von Kieselsäure. Es ist weder in reinem, noch in dem Wasser, noch in Salzwasser löslich; wird weder von Chlorwasserstoffsäure, noch von verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wohl schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man es mit einer Lösung von Kalis schüttelt; es detonirt heftig mit Chlorgas. Eine Beimischung von Stickstoffoxydul- oder Stickstoffoxydgas verändert es nicht.

Bei Rothgluth zersetzt es sich unter Abscheidung amorphen Silicium.

Deville, op. cit. p. 75.

Becketoft, L. u. K. Jahresber. 1859, S. 196.

Ann. de Chim. et de Phys. 3. s. 52, pp. 257—285. 1858.

Ann. de Chim. et de Phys. 3. s. 44, p. 90. 1858.

ciums. In vielen metallischen Lösungen bewirkt es Niederschlag in denen von schwefelsaurem Kupferoxyd, salpetersaurem Silber Chlorpalladium; aber es äussert keine Einwirkung auf eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd oder Chlorplatin. Auf der Oberfläche einer salzlösung oder auch auf nur damit befeuchteten Flächen verur sofort eine dunkelrothe Haut, welche in dünnen Lamellen, bei dunndem Licht braungelb erscheint. Das so gebildete Kieselkupfer sich an der Luft schnell in citronenfarbenedes Kupfersilicat und verdünnter Salpetersäure befeuchtet zersetzt es sich sofort und scheidung von metallischem Kupfer. Chlorwasserstoffsäure löst ter Wasserstoffentwicklung und Absatz von Siliciumoxyd. In e sung von kaustischem Kali bringt es ein lebhaftes Aufbrausen von stoff hervor, während sich siliciumfreies Kupfer niederschlägt; ab Wasserstoff entwickelt, sogar mit Ammoniak, so scheint es als Beir etwas Siliciumoxyd zu enthalten. Kieselwasserstoff schlägt aus e petersauren Silberoxydlösung eine schwarze Substanz nieder, welc felsohne Kiesel Silber ist, obwohl auch etwas Silber im metallisch stande reducirt wird. Aus einer Lösung von Palladium scheidet es lichgraues, siliciumfreies Palladium aus.

Die beste bis jetzt bekannte Methode, um Kieselwasserstoff herzustellen ist die in Wöhler's Laboratorium von Dr. C. Martius zuerst aufgedr. Dr. Martius bemerkte nämlich, dass bei Behandlung einer von d nesiumdarstellung nach Deville gefallenen Schlacke mit Chlorwas säure, selbstentzündliches Gas sich entwickelte<sup>1)</sup>. Kieselwasserst aber auch auf folgende Weise ebenso leicht als Phosphorwasserstoffgas werden: 30 Gramm geschmolzenen Chlormagnesiums, 40 stark getrocknetes Kieselfluornatriums und 10 geschmolzenen Chlornatriums werden in heissen Mörser fein gepulvert und innig gemischt. Die Mischung wird in ein erhitztes Glasgefäss gethan, welches verschlossen werden kann werden 20 Gramm Natrium in möglichst kleinen Stücken zugefügt mit dem Pulver umgeschüttelt, worauf der Inhalt des Gefässes in einen rothglühenden hessischen Tiegel geschüttelt wird. Der Tiegel wird bedeckt und noch etwas erhitzt, bis die Reaction sich selbst wiederholtes Knistern kundgiebt. Sobald dies Geräusch aufgehört hat und keine Natriumflamme mehr über dem Deckel erscheint, wird der Tiegel aus dem Feuer genommen, abkühlen gelassen und dann zerbrochen. Das Product ist eine schwärzlichgraue geschmolzene Masse gefüllt mit Kügelchen und Täfelchen von metallischem Glanze eisengrauer Farbe; es enthält ausser Silicium, Kieselmagnesium von metallischem Glanze mit 47,1 Proc. Silicium und 2,9 Proc. Magnesium. Das Product wird grob gepulvert und in eine doppelttubulirte Flasche gethan, deren einer Hals mit einer Trichterröhre versehen ist, welche bis zur Mitte der Flasche reicht, während der andere Hals ein kurzes und we

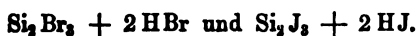
<sup>1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. 3. s. 54, p. 218. 1858.

zugsrohr enthält. Der Apparat wird mit Wasser gefüllt und in die pneumatische Wanne gestellt, so dass das Abzugsrohr ganz mit Wasser gefüllt ist, und keine Luftblase mehr im Apparate sich befindet. Eine mit Wasser gefüllte Sammelflasche wird nun über die Oeffnung des Abzugsrohrs gestellt, und starke Chlorwasserstoffsäure in das Trichterrohr gegossen, mit der Vorsicht, dass ja keine Luftblase mit in die Flasche gerissen wird. Es entwickelt sich mit grosser Heftigkeit Gas, so dass sich starker Schaum bildet, welcher mit in die Sammelflasche übergeht; da aber bald eine ruhigere Entwicklung eintritt, so kann dann das Gas frei von Schaum in einer zweiten Sammelflasche aufgefangen werden. Man darf nur durch Kochen von Luft befreites Wasser anwenden für diesen Process, da, falls man lufthaltiges Wasser nimmt, das erzeugte Gas nebelig wird und bald seine Eigenschaft, sich von selbst zu entzünden, verliert. Man kann das Gas auch trocken erhalten, wenn man es durch ein Chlorcalciumrohr streichen lässt und dann über Quecksilber auffängt.

Das so bereitete Gas entzündet sich, Blase für Blase, beim Heraus treten an die atmosphärische Luft mit lauter Explosion und darauf folgender Bildung eines weissen Rauchs. Die bei der Verbrennung entstehende Kieselsäure giebt, wie verbrennendes Phosphorwasserstoffgas, prachtvolle Ringe, welche sich in der Luft zerstreuen in Gestalt von Fädchen und Flocken, oft braun gefärbt von beigemengtem, unverbranntem Silicium. Beim Ausströmen in die Luft direct aus dem Ausflussrohre giebt das Gas eine sehr brillante weisse Flamme.

**Chlorkieselwasserstoff** (*Hydrochlorate of chloride of silicon*)  
 $\text{Si, Cl}_2 + 2 \text{HCl}$  — Er ist eine flüchtige, farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, welche sich bildet, wenn man krystallinisches Silicium bei beginnender Rothgluth in Chlorwasserstoffgas erhitzt. Er wird von Wasser zersetzt unter Bildung eines weissen Siliciumoxydes. In Folge dessen raucht er stark an der atmosphärischen Luft und bedeckt umgebende Gegenstände mit einem weissen Absatz. Sein Geruch ist erstickend. Sein Siedepunkt liegt bei  $42^\circ \text{C.}$ , sein specifisches Gewicht ist 1,65. Er leitet die Elektrizität nicht. Der Dampf desselben ist ebenso leicht entzündlich als Aetherdampf, und verbrennt mit einer grünlichen, schwach leuchtenden Flamme, Rauch von Kieselsäure und Salzsäure verbreitend. Dieser Dampf zersetzt sich bei Rothgluth sehr leicht unter Ausscheidung von amorphem Silicium, welches sich an den Innenwänden der Röhre, in der das Experiment vorgenommen wird, als brauner, spiegelnder Körper absetzt. Es entwickelt sich hierbei Chlorkiesel ( $\text{Si Cl}_2$ ) und Chlorwasserstoffsäure. Alkohol und Aether absorbiren diese Verbindung in bedeutender Menge, ohne Absonderung eines Siliciumoxydes.

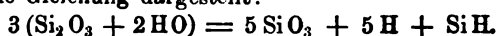
Analoge Verbindungen mit Brom und Jod sind gleichfalls dargestellt worden, nämlich



Die Bromverbindung ist eine rauchende, farblose Flüssigkeit. Die Jodverbindung ist fest, spröde, von tiefrother Farbe; raucht stark an der Luft; ist sehr leicht schmelzbar und krystallisirt beim Abkühlen; bei höherer Temperatur kocht sie und kann destillirt werden. Wasser färbt sie sofort scharlachroth, aber zersetzt sie nur langsam. Sie ist sehr löslich in Schwefelkohlenstoff.

### Siliciumoxydhydrat (*Hydrated oxide of silicon*), $\text{Si}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

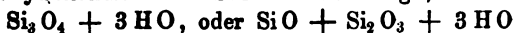
— Das Product wurde schon im Vorhergehenden erwähnt. Es kann leicht erhalten werden, wenn man gleichzeitig einen Ueberschuss von Chlorwasserstoffgas und Wasserstoffgas, gesättigt mit der Verbindung  $\text{Si}_2\text{Cl}_2 + 2\text{HCl}$ , in Wasser leitet. Das Wasser muss auf  $0^\circ\text{C}$ . gehalten werden, weil sich das Oxyd bei gewöhnlicher Temperatur schon damit zersetzt. Man wäscht daher das Oxyd auch auf einem Filtrum mit  $0^\circ\text{C}$ . kaltem Wasser aus, presst es anfangs allmählig, später stark zwischen Fließpapier und trocknet es dann bei gewöhnlicher Temperatur oder, wenn man lieber will, über Schwefelsäure. So dargestellt ist es amorph und schneeweiss, sehr leicht, wollig und auf Wasser schwimmend; in Aether dagegen sinkt es unter. Kaustische und kohlen saure Alkalien, ja selbst Ammoniak, zersetzen sich damit zu kiesel sauren Alkalien unter lebhaftem Aufbrausen, in Folge des Freiwerdens von Wasserstoffgas. Säuren wirken nicht darauf ein, selbst nicht starke Salpetersäure; Fluorwasserstoffsäure macht allein eine Ausnahme, indem sie es unter reichlicher Entwicklung von Wasserstoffgas löst. Man kann es auf  $300^\circ\text{C}$ . erhitzen, ohne dass es sein Wasser verliert oder sich überhaupt in irgend einer Weise verändert. Bei stärkerer Erhitzung aber verbrennt es unter Funken sprühen und Entwicklung eines phosphorescirenden Lichtes, während zugleich Wasserstoff frei wird, der mit Explosionen verbrennt. In Sauerstoffgas verbrennt es unter Hitze und prachtvoller Lichtentwicklung; aber die aus der Verbrennung resultirende Kieselsäure ist mehr oder weniger braun gefärbt von amorphem Silicium; die Kieselsäure setzt sich als Ueberzug den Wänden des Gefässes an. Erhitzt man das vorliegende Siliciumoxydhydrat, so kann man zwar leicht Kieselwasserstoff frei machen, aber erst bei einer Temperatur, bei welcher sich dieser wieder zersetzt; wird die Verbindung in einem offenen Rohre erhitzt, so entweicht ein rauchendes Gas in die Luft, welches sich nicht freiwillig entzündet in Folge des beigemischten Wasserstoffs; zündet man aber das Gas an, so brennt es fort unter Zurücklassung von Kieselsäure, welche gleichfalls braun von Silicium gefärbt ist. Wird das Siliciumoxydhydrat in einem Wasserstoffstrom zur Rothgluth erhitzt, so scheidet sich Silicium als ein brauner spiegelartiger Ueberzug ab, das entweichende Gas brennt, wenn es angezündet wird, und giebt auf einem in die Flamme gehaltenen Glasscherben einen Kieselsäurebeschlag. Die Reaction wird durch folgende Gleichung dargestellt:



Siliciumoxydhydrat ist etwas in Wasser löslich. Das bei der Darstellung des Oxydes erhaltene saure Filtrat unterliegt einer Art Gähung, es füllt sich mit Wasserstoffgasblasen, welche zur Oberfläche aufsteigen und nach und nach in solcher Menge entweichen, dass, wenn die Flüssigkeit in einem bedeckten Gefäss befindlich, der Deckel abgehoben wird. Diese Zersetzung wird durch Hitze befördert. Setzt man Ammoniak zu der Flüssigkeit, so entsteht sofort reichliche Entwicklung von Wasserstoffgas. Diese Lösung des Siliciumoxydes reducirt Goldchlorid; sie schlägt aus einer Lösung von Chlorpalladium ein schwarzes Pulver nieder, welches wahrscheinlich eine Mischung des Metalls mit einem Silicate desselben ist; mit salpetersaurem Silberoxyd bewirkt sie zuerst eine Fällung von Silberoxyd, dann einen dunkelbraunen Niederschlag, der wahrscheinlich, obwohl von etwas weniger dunkler Farbe, mit dem Körper identisch ist, welcher entsteht, wenn man ausgewaschenes Silberoxyd mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd behandelt; Ammoniak färbt denselben sofort schwarz. Diese schwarze Substanz wird für kieselsaures Silberoxydul angesehen; sie löst sich nicht in Ammoniak und wird nur schwierig von Salpetersäure unter Ausscheidung von Kieselsäure zersetzt; durch Glühen wird sie grau und geht, nach dem Glühen mit Salpetersäure erhitzt, in ein bräunlich-gelbes Silberoxydsilicat über, welches durch dieselbe Säure selbst beim Kochen nicht mehr angegriffen wird. Mit Borax vor dem Löthrohr giebt sie eine gelbe Perle mit bläulichem Lichtreflex.

Wird das saure siliciumoxydhaltige Filtrat mit einem Kupferoxydulniederschlag vermischt und dann mit etwas Alkali versetzt, so schlägt sich gelbes Kupferoxydulhydrat nieder. Aus Lösungen seleniger und telluriger Säure und Chlorwasserstoffsäure schlägt es rothes Selen und graues Tellur nieder. Aus einer Lösung von Quecksilberchlorid fällt es Quecksilberchlorür, welches krystallinisch und bunt schimmernd erscheint und, wenn es mit einem Ueberschuss der Lösung in Berührung bleibt, allmählig in den Zustand des Metalls als graues Pulver übergeht. Eine Lösung von schwefeliger Säure trübt es und bewirkt nach und nach einen Absatz weissen Schwefels. Es entfärbt sofort eine Lösung von übermangansaurem Kali, übt aber keine Einwirkung auf Lösungen von Chromsäure, Platin, Iridium und Indigo.

Buff und Wöhler haben sich positiv von der Existenz einer noch niedrigeren Oxydationsstufe des Siliciums überzeugt, welche der Formel:



entspricht. Diese Chemiker fanden nämlich in einigen Proben des Oxydhydrats mehr Silicium, als denselben nach der Formel  $\text{Si}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  zukommt. Sie nehmen daher auch an, dass die soeben beschriebenen Reductionen durch eine Lösung dieses niederen Oxydes zu erklären seien.

lichte die folgenden Resultate seiner Experimente: Eine Mischung zu ungefähr gleichen Gewichtstheilen von Fluormangan, kieselsaurem Kali, Kryolith ( $3\text{Na}, \text{Fl} + \text{Al}_2\text{Fl}_3$ ) und Natrium wird fest in einen vollständig trockenen irdenen Tiegel eingedrückt und mit einer Decke von Chlorkalium oder Chlornatrium versehen. Der Tiegel wird in einen gut ziehenden Windofen gestellt und erhitzt; hat die Reduction stattgefunden, so wird die Temperatur noch erhöht. Man erhält so einen Metallkönig, welcher sehr hart, spröde und von etwas blätteriger Structur ist. Es wurde kein freies Silicium darin wahrgenommen; das Metall dagegen enthielt 11,7 Proc. davon. Es löst sich schwierig in Chlorwasserstoffsäure, da jedes Theilchen sich mit einer Lage grauen Siliciumoxyds überzieht, welches die fernere Einwirkung der Säure verhindert und erst durch eine Lösung kaustischen Kalis entfernt werden muss. Der Wasserstoff, welcher sich bei dieser Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure entwickelt, enthält Kieselsauerstoff beigemengt, aber nicht in hinreichender Menge, um freiwillige Entzündung herbeizuführen. Fluorwasserstoffsäure löst das Kieselmangan unter Entwicklung von stinkendem Wasserstoffgas.

Eine zweite Probe, durch Glühen einer Mischung des Doppelsalzes von Chlornatrium und Chlormangan mit Flussspath, kieselsaurem Kali und Natrium dargestellt, enthielt 13 Proc. Silicium. Das Metall zeigte sich gut geschmolzen, sehr spröde, und hatte einige kleine Blasenräume, welche mit stahlfarbenen säulenförmigen Krystallen ausgesetzt waren.

Ein ferneres Experiment wurde mit einer Mischung von geschmolzenem Chlormangan, Flussspath, Kieselfluorkalium und Natrium angestellt. Der erhaltene, schnell abgekühlte König war fast silberweiss und sehr spröde, sein Bruch war muschlig und sehr glänzend. Wöhler schiebt diese beiden letzten Eigenschaften darauf, dass das Metall nicht langsam genug abgekühlt worden war. Es enthielt nur 6,48 Proc. Silicium. Ein letztes Experiment wurde so angestellt, dass man eine Mischung von Chlormangan, Natrium, feinem Sande und Kryolith zusammenschmolz, und zwar die beiden letzten Substanzen im Verhältniss von 22 : 26. Der erhaltene König war schwach gelblich, zeigte Andeutungen krystallinischer Structur und enthielt 11,37 Proc. Silicium<sup>1)</sup>. Zwei Experimente, welche in grösserem Maassstabe mit Chlormangannatrium, Kieselfluorkalium und Natrium, aber ohne Flussspath, bei einer höheren und länger andauernden Temperatur vorgenommen wurden, ergaben keine Spur von Metall, obgleich aus dem heftigen Geräusch im Anfang der Operation auf eine Reduction geschlossen werden musste. Es scheint, nach Wöhler, hieraus zu folgen, dass das zuerst reducirte Mangan bei höherer Temperatur seinerseits wieder auf das Chlornatrium einwirkte und unter Reduction von Natrium, Chlormangan bildete; wogegen es nicht im Stande war das Fluornatrium zu zersetzen, welches sich bildete, wenn Fluorman-

1) Ann. de Chim. et de Phys. 3. s. 54, p. 90. 1858. Auch op. cit. 58, p. 359.

gan angewendet wurde. Brunner versuchte zu entscheiden, ob die besonderen Eigenschaften des auf die angegebenen Weisen von ihm erhaltenen Mangans vielleicht Folge eines Gehaltes an Silicium seien, was, wegen der Anwendung thönerner Tiegel nicht auffallend erschien. Es wurde deshalb grob gepulvertes Mangan mit Chlornatrium, welches 1 Proc. chlor-sauren Kalis enthielt, geschmolzen und das Ganze zehn Minuten lang bei einer zwischen Roth- und Weissgluth liegenden Temperatur in Fluss gehalten, wodurch es gelang, den Siliciumgehalt auf etwa 0,1 Proc. zu vermindern. Sollte Silicium wirklich die Ursache der besonderen Eigenschaften des auf diese Weise reducirten Mangans sein, so wäre das eine sehr merkwürdige Thatsache, welche auch bezüglich des Eisens wohl die Aufmerksamkeit der Metallurgen verdient. Sefström stellte Mangan mit 8 bis 10 Proc. Silicium dar, indem er Manganoxyd mit Kieselsäure und Kohlenstoff reducirte. Er beschreibt das Metall als stahlgrau von Farbe und unlöslich selbst in Königswasser <sup>1)</sup>.

## Eisen und Silicium.

Es scheint bis jetzt noch nichts von einem reinen Siliciumeisen bekannt zu sein. Alle Verbindungen von Silicium und Eisen, welche seit her von dem Verfasser und Anderen geprüft sind, waren mit Hülfe der reducirenden Einwirkung von Kohlenstoff hergestellt worden, und sind daher nicht frei von diesem letzteren gewesen. Werden Kieselsäure und Eisen mit Kohlenstoff einer hohen Temperatur ausgesetzt, so wird die Kieselsäure in höherem oder geringerem Grade reducirt und das Silicium verbindet sich mit dem Eisen; nach des Verfassers Erfahrungen findet jedoch keine Reduction statt, sobald Kieselsäure und Eisen ohne Kohlenstoff erhitzt werden, auch wenn man möglichst hohe Ofentemperaturen anwendet. Der Verfasser versuchte gleichfalls ein Siliciumeisen zu erhalten, indem er Kieselfluorkalium und Natrium mit fein zertheiltem, durch Reduction von Eisenoxyd in Wasserstoff hergestelltem Eisen heftig erhitze; hatte aber keinen Erfolg, während doch Siliciumkupfer leicht auf solche Weise hergestellt werden kann. Ebenso wenig wollte es gelingen, Siliciumeisen zu erzeugen, indem man Kieselfluorwasserstoffgas über Eisendraht, welcher in einem Porzellanrohre weit über Rothgluth erhitzt war, leitete; noch auch, indem man versuchte, drittel-kieselsaures Eisenoxydul mit Natrium bei hoher Tem-

<sup>1)</sup> Berzelius, Tr. 2, p. 730.



ratur zu behandeln. Wird kieselsaures Eisenoxydul in grossem Maassabe in Hohöfen reducirt, so scheint auch hierbei kein eigentliches siliciumeisen erzielt zu werden. Nach Riley, früherem Chemiker auf den Dowlais-Eisenwerken, enthielt ein weisses Eisen, welches ganz aus eiseneisenschlacken (die im Wesentlichen aus kieselsaurem Eisenoxydul bestehen), unter Zusatz von geringen Mengen Schieferthon erblasen war, nur 1,07 Proc. Silicium. Dagegen lässt sich ohne Schwierigkeit ein sehr siliciumreiches Eisen darstellen, wenn man Kieselsäure mit metallischem Eisen oder Eisenoxyd und einem Ueberschuss an Holzkohle erhitzt.

**Reduction der Kieselsäure durch Kohlenstoff in Gegenwart von Eisenoxyd und anderen Basen.** — Dieses Thema ist von grösster Wichtigkeit für die Praxis und ist daher besonders in neuerer Zeit vielfach durch Experimente sowohl im kleinen, als grossen Maassstabe erörtert worden. Es scheint festzustehen, dass freie Kieselsäure, sobald sie nicht von anderen Erden, welche mit ihr Schlacken bilden können (z. B. kohlensaurem Kalk oder Thon), begleitet wird, auf die Erzeugung eines siliciumreichen Eisens hinwirkt, besonders wenn die Temperatur sehr hoch, und viel Kohlenstoff zugegen ist.

Die beiden folgenden Versuche über diesen Gegenstand sind von Hochtäthter in dem Laboratorium des Verfassers gemacht worden: Eine reine Art Rotheisenstein (Glaskopf, Kidney-ore), welche durchschnittlich 69 Proc. Eisen enthielt, wurde in inniger Mischung mit feinem Sande und Holzkohle in einem bedeckten Thontiegel anderthalb Stunden lang sehr stark erhitzt. Das Product bestand in einer gesinterten Masse, in welcher kleine, stark glänzende, metallische Kügelchen zerstreut lagen. Sie waren magnetisch, konnten daher leicht von anhängendem Sand und Holzkohle durch den Magneten getrennt werden. Hierauf wurden sie unter Zuschlag von etwas Thonerde und Magnesia geschmolzen. Man erhielt gut geschmolzene Könige, welche mit einer ebenfalls gut geschmolzenen und leicht abzutrennenden Schlacke bedeckt waren. Das Metall war hart und spröde; sein Bruch, von lichtgrauer Farbe und stark crystallinischer Structur, zeigte Anhäufungen sehr kleiner glänzender Flächen unter verschiedenen Winkeln, so dass beim allmäligen Neigen des Stückes gegen das auffallende Licht nach und nach jede Stelle glänzend erschien, obschon jedesmal in einer bestimmten Stellung der Bruch zur Hälfte aus matten, grauen Theilchen zu bestehen schien. Wurde das Pulver eines solchen Königs der Einwirkung kochender Salzsäure unterworfen, so entwickelte sich Wasserstoffgas, welches in einer rothglühenden, harten Glasröhre, durch welche es eine halbe Stunde lang geleitet wurde, nichts absetzte. Eine vollkommene Zersetzung des Pulvers durch die Säure konnte nicht erzielt werden.

Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der durch diese Experimente erzielten Resultate:

Laufende Nro. des Experi- ments.	Gewicht der angewendeten Materialien in Grains			Gewicht des Königs in Grains.	Specif. Gewicht des Königs.	Silicium in Procent.
	Rotheisen- stein.	Sand.	Holzkohle.			
I.	2000	2310	900	961	6,94	12,26 <sup>1)</sup>
II.	6000	4000	2700	1945	7,23	8,96

Der König von Nr. II. war heller von Farbe und glänzender im Bruch als der von Nr. I. Bei Nr. I. wurde Königswasser zur Bestimmung des Siliciums angewendet, und bei Nr. II. wurde das Pulver in einem Platintiegel mit einem Gemische geschmolzen, welches aus 1 Thl. chloresaurem Kali und 4 Thln. kohlensaurem Kali und Natron bestand. Das Metall von beiden Versuchen gab mit Chlorwasserstoffsäure einen hässlichen Geruch, gleich dem von den gewöhnlichen Eisensorten ausgestossenen, welcher allgemein der Gegenwart von Kohlenstoff zugeschrieben wird.

Die folgenden Experimente sind gleichfalls im Laboratorium des Verfassers angestellt worden<sup>2)</sup>, und zwar mit einem compacten und harten Rotheisensteine, welcher viel fein eingesprengten Quarz enthielt. Das Erz hinterliess nach dem Digeriren mit Chlorwasserstoffsäure 13,49 Proc. eines unlöslichen Rückstandes, von dem 12,76 Proc. aus Kieselsäure bestanden.

1. Erhitzt mit einer zur Reduction genügenden Menge Holzkohle gab das Erz ein Metall mit 0,87 Proc. Silicium.

2. Dasselbe erhitzt mit einem beträchtlichen Ueberschuss an Holzkohle gab ein Metall mit 13,78 Proc. Silicium.

Bei beiden Experimenten wurden die Tiegel einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt. Bei einem ähnlichen Experiment wurde das Erz mit Holzkohle und Sand im Ueberschuss erhitzt und gab einen König mit 8,84 Proc. Silicium.

Das genannte quarzreiche Erz wurde nun ferner mit Holzkohle in Gegenwart verschiedener anderer Substanzen reducirt. Man wendete stets 1000 Grains Erz an und mischte sämtliche Zuthaten innig durch Reiben in einem Mörser. Die folgenden Ziffern bedeuten die Anzahl der jedesmal angewendeten Grains der Zuschläge:

3. Holzkohle 250, Kalk 100, Flussspath 250. Das gewonnene Metall enthielt 1,41 Proc. Silicium.

4. Holzkohle 250, Flussspath 150. Das gewonnene Metall enthielt 2,15 Proc. Silicium.

5. Holzkohle 250, Kalk 400, Thon 190, Sand 110. Die berech-

<sup>1)</sup> Die Kieselsäure war nicht vollständig rein, sondern enthielt eine sehr kleine Menge Eisenoxyd.

<sup>2)</sup> Sie wurden von Smith ausgeführt, während Weston die quantitativen Bestimmungen machte.

te procentische Zusammensetzung der Schlacke ist: Kalk 51, Thonerde 19, Kieselsäure 39. Das gewonnene Metall enthielt 0,64 Proc. Silicium.

6. Holzkohle 250, Kalk 300, Thon 190, Sand 190. Die berechnete procentische Zusammensetzung der Schlacke ist: Kalk 52,4, Thonerde 13,3, Kieselsäure 34,3. Das gewonnene Metall enthielt 0,58 Proc. Silicium. Die aus diesen Mischungen erhaltenen Schlacken gleichen in ihrer Zusammensetzung den gewöhnlichen Hohofenschlacken englischer Werke.

7. Holzkohle 350, Kalk 125, Thon 190, Sand 260. Das Metall war weisses Eisen und enthielt 0,85 Proc. Silicium. Die Reduction war nicht vollständig.

8. Holzkohle 250, Kalk 125, Thon 190, Sand 260. Die berechnete Zusammensetzung der Schlacke ist: Kalk 19, Thonerde 11,5, Kieselsäure 69,5. Das gewonnene Metall enthielt 0,38 Proc. Silicium.

9. Holzkohle 250, Kalk 125, Thon 190, Sand 400. Ausserdem wurde eine Holzkohlendecke gegeben; die Schlacke war grün; das gewonnene Metall enthielt 1,15 Proc. Silicium.

Eine andere Art Rotheisenstein, welche sich fettig anfühlte, wurde ebenfalls als Material benutzt. Dieselbe enthielt 6,36 Proc. in Salzsäure unlösliche Bestandtheile, wovon nur 1,57 Kieselsäure waren.

10. Dieses Erz, mit überschüssiger Holzkohle erhitzt, gab ein Metall mit 1,66 Proc. Silicium.

11. Dasselbe, mit feinem Sand und einem Ueberschuss an Holzkohle erhitzt, gab ein Metall mit 5,15 Proc. Silicium.

Das kieselreichere Erz, welches zu diesen Experimenten verwendet wurde, ergab im Hohofen ein Roheisen mit 4,2 Proc. Silicium.

Es muss übrigens wohl beachtet werden, dass bei allen hier mitgetheilten Experimenten im Kleinen die Zuschläge innig mit dem Erze gemischt wurden, was im Grossen ökonomisch nicht auszuführen ist, es sei denn, dass eine Aufbereitung der Erze stattfinde, wie es z. B. mit denen der Corneliawerke für die Concordia-Hütte bei Eschweiler geschieht, oder dass man es von vornherein mit leicht zerreiblichen oder mulmigen Erzen zu thun habe, wie zum Theil in Oberschlesien.

Die physikalischen Eigenschaften einiger der analysirten siliciumhaltigen Eisenarten, welche alle Kohlenstoff enthalten, sind im Wesentlichen folgende:

Das Eisen mit 13,78 Procent Silicium vom Experiment Nr. 2 bestand in einem an der oberen Seite etwas porösen Könige, dessen Höhlungen glänzende graphitähnliche Schuppen enthielten. Er war hart und konnte leicht zerbrochen werden. Die Bruchfläche zeigte mehrere Hohlräume, besonders nach dem Boden zu, welche gleichfalls mit glänzenden graphitähnlichen Schuppen ausgesetzt waren. Die übrigen Theile des Bruches waren schuppig-krystallinisch, glänzend und von gelblich-eisengrauer Farbe, und stachen scharf gegen die graphitischen Theile ab.

Das Eisen mit 8,84 Proc. Silicium, gleichfalls unter Nr. 2 genannt,

bestand in einem Könige, dessen Oberfläche ganz glatt, convex und an den Kanten abgerundet war. Derselbe war hart, zerbrach leicht; seine Bruchfläche war frei von Hohlräumen; sie war krystallinisch, etwas matt und von dunkelgelblicher Farbe.

Das Eisen mit 5,15 Proc. Silicium vom Experiment Nr. 11 war ein gut geschmolzener König mit convexer, an den Kanten abgerundeter Oberfläche und unebenem, körnigem, dunkelgrauem, merkwürdig schwach glänzendem Bruche.

Es ist wohl der Aufmerksamkeit werth, dass Könige, welche unter so ähnlichen Bedingungen hergestellt waren, so verschiedene äussere Charaktere zeigten.

Nach Parry von Ebbw-Vale soll ein Roheisen mit 3 Proc. Silicium stets eine glatte Oberfläche zeigen, während ein 1 bis 2 Proc. Silicium enthaltendes Eisen (wie es auf den Ebbw-Vale-Werken nur bei kaltem Winde erzielt werden kann) eine löchrige (in der englischen Technik *honeycombed* genannte) Oberfläche darbietet <sup>1)</sup>.

Eisen mit 7,46 Proc. Silicium. Der Verfasser besitzt ein Stück Eisen mit solchem Siliciumgehalt von den Dowlais-Eisenwerken. Es ist aus sehr weichem Kohleneisenstein erblasen worden und soll sich beim Schmelzen sehr flüssig zeigen. Es ist hart und brüchig, auf dem Bruche körnig und unvollkommen krystallinisch. Die Farbe ist lichtgrau mit einem Stiche ins Gelbe, ja bezüglich des Glanzes und der Textur könnte es für Glockenmetall gehalten werden.

Eisen mit 8,2 Proc. Silicium. Eine Probe solchen Eisens erhielt der Verfasser von Abel, dem Chemiker des Arsenal zu Woolwich. Der Bruch desselben ist krystallinisch, etwas blätterig, mit deutlicher Ausbildung von Spaltungsflächen unter verschiedenen Winkeln, so dass beim Drehen und Wenden des Stückes die Ebenen nach und nach spiegeln; sie sind übrigens nicht sehr glänzend, sondern eher matt und feinkörnig; die Farbe ist hell eisengrau. Seine Zusammensetzung ist wie folgt:

Kohlenstoff (sämmtlich als Graphit) . . .	2,63
Silicium . . . . .	8,20
Phosphor . . . . .	0,70
Schwefel . . . . .	0,02
Mangan . . . . .	0,02

Berzelius giebt an, dass er ein Siliciumeisen besessen habe, welches bei der Lösung in Chlorwasserstoffsäure 19 Proc. Kieselsäure gab, und dennoch sehr weich war und kalt zu dünnem Bleche gehämmert werden konnte. Das stimmt mit des Verfassers Beobachtungen durchaus nicht überein. Derselbe Chemiker bemerkt übrigens auch, dass Siliciumeisen

<sup>1)</sup> Allgemein dürfte diese Regel nicht anwendbar sein, aber es ist immerhin von Interesse, die unter gleichen Bedingungen erblasenen Eisensorten verschiedener Art zu vergleichen.

Anmerk. d. Bearb.

der Luft sich nicht verändert, falls der Siliciumgehalt 5 bis 6 Proc. nicht übersteigt<sup>1)</sup>.

Anm. d. Bearb. Nach Karsten differirt der Siliciumgehalt des abeisens und Stahls von 0,001 bis 0,1 Proc.; aber Sorten, welche 0,05 roc. und darüber enthalten, können nicht mehr als gutes Product angesehen werden<sup>2)</sup>, während ein Gehalt von 0,37 Proc. hinreicht, um die Festigkeit des Eisens so zu vermindern, dass es faulbrüchig wird<sup>3)</sup>.

**Siliciumeisen und Phosphoreisen in der Hitze.** Folgendes Experiment ist im Laboratorium des Verfassers von Hochstätter angestellt worden: 220 Grains Silicium-Eisen von 8,96 Proc. Siliciumgehalt wurden mit 143 Grains Phosphoreisen von 12,66 Proc. Phosphorgehalt zusammengerieben. Die Mischung wurde in einem bedeckten Thontiegel, welcher in einen zweiten Tiegel gestellt war, eine Stunde lang zur Weissgluth erhitzt. Ein gut geschmolzener König wurde erhalten, der 356 Grains wog und oben mit etwas Schlacke bedeckt war. Er war sehr hart, sehr spröde und stark magnetisch. Sein Bruch war grob-krySTALLINISCH, aber die Flächen waren uneben, feinkörnig und nicht glänzend; seine Farbe war hell grauweiss. Das Pulver des Königs entwickelte beim Digestiren mit heisser Chlorwasserstoffsäure Wasserstoff, dessen Geruch an den unter gleichen Bedingungen bei Anwendung gewöhnlichen Eisens auftretenden erinnerte, durchaus aber nicht an den des Phosphorwasserstoffgases. Die Analyse ergab 5,57 Proc. Silicium und 4,50 Proc. Phosphor. Wäre kein Phosphor ausgetrieben worden, so müssten 5 Proc. Phosphor gefunden sein.

**Siliciumeisen und Einfach-Schwefeleisen in der Hitze.** Auch das hierhin gehörige Experiment ist von Hochstätter angestellt worden. 200 Grains Schwefeleisen mit 60,63 Proc. Eisen, und 200 Grains Siliciumeisen mit 8,96 Proc. Silicium wurden innig gemengt und darauf eine Stunde lang in einem bedeckten Thontiegel zur Weissgluth erhitzt. Das Product wog 390 Grains. Es bestand aus zwei bestimmt ausgeprägten Lagen, deren untere in allen Beziehungen dem ursprünglich angewendeten Siliciumeisen glich, 160 Grains wog und nur eine ganz geringe Menge Schwefel enthielt, während die obere in allen Beziehungen dem ursprünglich angewendeten Schwefeleisen glich, 230 Grains wog und ein kleines Kügelchen des Siliciumeisens eingesprengt enthielt. Man kann hieraus schliessen, dass Silicium- und Schwefeleisen bei hoher Temperatur nicht auf einander einwirken.

**Eisenoxydul und Kieselsäure.** Beide Körper verbinden sich

<sup>1)</sup> Tr. 2, p. 704.

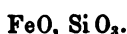
<sup>2)</sup> Eisenhüttenkunde 1841. 1. Band, S. 479.

<sup>3)</sup> Op. cit. p. 480.

leicht bei einer der Weissgluth nahen Hitze, und bilden in bestimmten Verhältnissen leicht schmelzbare und dann sehr flüssige Salze. Die von Berthier über diesen Gegenstand angestellten Versuche sind im ersten Theil dieses Werkes aufgezählt und mit anderen ähnlichen Producten verglichen worden<sup>1)</sup>. Es ist von grosser Wichtigkeit für das Verständniss der Prozesse zur Darstellung und Weiterverarbeitung des Eisens, diese Silicate genau zu kennen. Zu Versuchen über ihr Entstehen kann man thönerne Gefässe nicht anwenden, da sie schnell zerfressen werden, sowohl vom Eisenoxyd als vom Silicate selbst.

Die folgenden Experimente sind im Laboratorium des Verfassers von dessen Schüler Richardson angestellt worden:

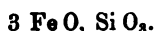
Die Silicate wurden hergestellt, indem eine innige Mischung von Kieselsäure in Form von weissem Sande mit dem reinsten Rotheisenstein und mit Anthracitpulver in genügender Menge, um das Eisenoxyd zu Eisenoxydul zu reduciren, stark erhitzt wurde. Als Gefässe benutzte man schmiedeeiserne Tiegel, welche in bedeckte Graphittiegel gestellt wurden.



Mischungsverhältniss für 100 Theile des Silicats

Rotheisenstein . . . . .	47,1
Kieselsäure . . . . .	57,5
Anthracit . . . . .	6,0

Die Temperatur war beinahe Weissgluth, da der Tiegel mit Funken sprühen verbrannte, wenn er aus dem Ofen genommen wurde. Das Product war dickflüssig und erstarrte schnell, so dass, als man es in eine Form von Eisen ausgoss, noch viel im Tiegel anhaftend zurückblieb. Nach dem Festwerden zeigte es sich sehr blasig, von dunkelolivengrauer Farbe, undurchsichtig, spröde, glasig und von unebenem Bruche. Das Pulver war bräunlich-grau und wurde nicht vom Magneten angezogen. Von Chlorwasserstoffsäure wurde es vollständig zersetzt unter Ausscheidung von gallertartiger Kieselsäure, welche sich ohne Rückstand in einer kochenden Lösung kohlen-sauren Natrons löste. Die Analyse ergab 33 Proc. Eisen, während die berechnete Menge 33,05 Proc. beträgt, wenn man das Aequivalent der Kieselsäure ( $\text{SiO}_3$ ) = 46 annimmt. Eine Wiederholung des Experimentes ergab genau dieselben Resultate.



	Angewendetes Gewicht in Grains	Mischungsverhältniss für 100 Theile des Silicats
Rotheisenstein . . . . .	2400 . . . . .	78,1
Kieselsäure . . . . .	900 . . . . .	29,8
Anthracit . . . . .	180 . . . . .	6,0

Das Product war sehr flüssig und konnte leicht und vollständig aus

<sup>1)</sup> Band I, S. 32 u. f.

Tiegel gegossen werden. Es erforderte eine geraume Zeit, um zu erstarren. Es wog 3070 Grains, also 70 Grains zu viel, von dem aus dem Tiegel entnommenen Eisen herrührte. Es hatte einen hellen, fast metallischen Glanz, war spröde und sehr krystallinisch; obere Theil schloss, wie sich auf dem Bruche zeigte, zahlreiche Hohlräume ein, welche prachtvolle Krystalle von Eisen-Olivin enthielten. Dieselben glichen ganz den so häufig beim Frischprocess, d. h. der Darstellung Schmiedeeisens aus Roheisen fallenden. Der Bruch des compacten inneren Theils des Königs war grob krystallinisch und zeigte Spaltungsflächen, welche rechtwinklig zur äusseren Oberfläche angeordnet waren.

Pulver des Silicats war schwarz und wurde nicht im Geringsten vom Magneten angezogen. Es wurde durch Chlorwasserstoffsäure vollständig zersetzt und gab gallertartige Kieselsäure, welche in einer kochenden Lösung von kohlensaurem Natron ohne Rückstand löslich war. Es enthielt 54,5 Proc. Eisen, während die berechnete Menge 54,5 Proc. sein würde. Wiederholungen des Experiments ergaben genau dieselben Resultate.

Bei dem folgenden Versuche liess man nun den Anthracit fort.

Gewicht der angewendeten Substanzen		Mischungsverhältniss
in Grains		für 100 Theile des Silicats
Rotheisenstein	800 . . . . .	78,1
Kieselsäure	290 . . . . .	29,8

Das Product glich in allen Beziehungen dem bei dem vorigen Experiment erhaltenen, aber sein Gewicht betrug 1384 Grains, ein Beweis, dass 1384 Grains dem eisernen Tiegel entnommen waren. Der letztere zeigte auch sehr zerfressen, wo er mit dem Silicat in Berührung gewesen war. Es war sicherlich so viel Eisen aus dem Tiegel oxydirt worden auf Kosten eines Theils des Sauerstoffs im Eisenoxyd, als der Anthracitmengen entsprach, die diese Oxydation sonst verhindert hätte. Die Analyse des Products ergab 51,52 Proc. Eisen.

Das in der angegebenen Weise dargestellte drittel-kieselsaure Eisenoxydul wurde mit solchen Mengen Rotheisenstein und Anthracit geschmolzen, als beziehungsweise einem, zwei und drei ferneren Aequivalenten Eisenoxydul entsprachen, aber stets bestand das Product aus einem geschmolzenen Silicat, welches leicht ausgegossen werden konnte und wieder als drittel-kieselsaures Salz erwies, während eine gesinterte Masse zurückblieb, welche stark vom Magneten angezogen wurde.

Dasselbe Silicat, obwohl nicht von derselben Reinheit, wird häufig in der Praxis des Eisenhüttenwesens erhalten. Miller fand an Krystallen dem Fuchs eines Puddelofens, welche im rhombischen System krystallisirten, die Härte gleich der des Feldspaths, das specifische Gewicht  $18,6^{\circ}\text{C.} = 4,0805$ . Eine Analyse des Verfassers ergab:

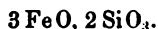
## Chemische Eigenschaften.

Kieselsäure . . . . .	29,60
Eisenoxydul . . . . .	48,43
Eisenoxyd . . . . .	17,11
Manganoxydul . . . . .	1,18
Thonerde . . . . .	1,28
Kalk . . . . .	0,47
Magnesia . . . . .	0,35
Phosphorsäure . . . . .	1,34
Schwefeleisen (FeS) . . . .	1,61
	<hr/> 101,32.

Das Eisenoxyd scheint sich nach Bildung der Krystalle erst Oxydation des Oxyduls gebildet zu haben. Berechnet man das Eisen als Oxydul, so kommt man offenbar auf die Formel:  $3\text{FeO}$ ,

Nach Plattner wird dieses Silicat bei  $1789^{\circ}\text{C}$ . gebildet und ac bei  $1431^{\circ}\text{C}$ ., zeigt beim Fliesen lebhaften Glanz und rothgelbes erstarrt rasch und ohne teigig zu werden. Seine Krystallformen sind des Chrysoliths, Olivins und Hyalosiderits, am häufigsten die des Fayal

Versuchte man, Silicate von einer den Formeln  $3\text{FeO}, 2\text{SiO}_2$  oder  $6\text{FeO}, \text{SiO}_2$ , entsprechenden Zusammensetzung nach derselben Methode bei den vorhergehenden Versuchen darzustellen, so hatte das aus dem gel gegossene Silicat stets die Zusammensetzung des drittel-kiesel Eisenoxyduls und glich diesem auch in allen Eigenschaften, während vom Magneten angezogene Eisenoxydationsstufe als gesinterte schmolzene Masse im Tiegel zurückblieb. Wurde ein kieselsaures oxydul, welches mehr Kieselsäure enthielt als das drittel-kieselsaure in einem eisernen Tiegel erhitzt, so wurde der letztere energisch gegriffen und zerfressen, und diese Reaction hörte erst dann auf, wenn eine hinreichende Menge Eisenoxydul erzeugt hatte, um jenes Silicat zu bilden. Diese Thatsache ist, wie später erörtert werden wird, von praktischer Wichtigkeit bei vielen Eisenhüttenprocessen. Die soeben geführten Resultate gründen sich auf folgende Experimente:



Gewicht der angewendeten Substanzen		Mischungsverhältniß
in Grains		auf 100 Theile des Silicats
Rotheisenstein	580 . . . . .	58,2
Kieselsäure	470 . . . . .	47,5
Anthracit	42 . . . . .	6.

Das Product glich dem drittelsauren Salz. Sein Gewicht war 50,06 Grains, sein Eisengehalt 50,06 Proc. Der Tiegel war zerfressen. Experiment wurde mit denselben Gewichtsmengen wiederholt, und jetzt zeigte sich der Tiegel sehr zerstört. Das Product wog 1570 Grains. Vorausgesetzt, das Eisenoxyd wäre bei diesem Processe einfach zu

<sup>1)</sup> Vergl. Kerl, Handb. d. metall. Hüttenkunde I, S. 866.



ducirt unter Freiwerden von Sauerstoff ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{FeO} + \text{O}$ ), so hätte das Product 992 Grains wiegen müssen; während es 1253 Grains gewonnen haben würde, hätte das Eisen des Tiegels das Oxyd reducirt unter Bildung einer äquivalenten Menge Eisenoxydul, und dies sich mit der Kieselsäure verbunden. Nimmt man endlich an, es wäre so viel Eisen vom eisen oxydirt, als genügt, um die gesammte Menge des Silicats in drittel-eisernes Salz umzuwandeln, so hätte das Product 1574 Grains wiegen müssen — und in der That wog es 1570. Aber diese genaue Uebereinstimmung muss dennoch mehr dem Zufall zugeschrieben werden, da bei Experimenten von solcher Art, wie die vorliegenden, sehr genaue Resultate nicht erwartet werden dürfen.

**Reduction des kiesel-sauren Eisenoxyduls durch Kohlenstoff.** — Folgende Versuche über diesen Gegenstand sind von Richardson im Laboratorium des Verfassers gemacht worden. Man bestreute Thontiegel, welche mit einer Mischung von Holzkohlenpulver und Graphit ausgefüttert waren. Eine Schlacke aus dem Puddelofen, Rohschlacke (*tap-cinder*) genannt, wurde zuerst untersucht. Sie ergab bei einer Probe auf nassem Wege 55,19 Procent Eisen, eine Menge, welche um wenig die berechnete Eisenmenge im drittel-kiesel-saurem Oxydul ( $3\text{FeO}, \text{SiO}_2$ ) überschreitet. 10 Grains der gepulverten Schlacke wurden innig mit 2 Grains Holzkohle gemischt und in einem verkitteten, mit Kohle gefütterten Tiegel eine Stunde lang einer starken Hitze im Probierofen ausgesetzt. Die Resultate zweier ähnlicher Experimente sind unten angegeben. Man erhielt gut geschmolzene Könige eines sehr spröden weissen Eisens und ein wenig grünlichgelbe Schlacke. Da Rohschlacke gewöhnlich viel Phosphorsäure enthält, so kann diese dazu beigetragen haben, dass Phosphor ins Eisen überging und es spröde machte.

	1.	2.
	Gewicht in Grains	Gewicht in Grains
Eisen . . .	5,35 oder 53,5 Proc.	5,34 oder 53,4 Proc.
Schlacke . .	1,48 „ 14,8 „	1,56 „ 15,6 „

Darauf wurde drittel-kiesel-saures Eisenoxydul absichtlich hergestellt, indem man eine innige Mischung sehr reinen Rotheisensteins, feinen weissen Graphits und Anthracit in den angemessenen Verhältnissen erhitzte. Die wirklich angewendeten Mengen waren: 2400 Grains Rotheisenstein, 900 Graphit, 200 Anthracit. Die Mischung wurde in einem schmiedeeisernen Tiegel im Probierofen erhitzt, und die Verbindung trat ziemlich plötzlich bei der Weissgluth sich annähernden Temperatur ein. Das Product, welches sehr flüssig war, wurde in eine gusseiserne Form ausgegossen. Es wurde nach der Abkühlung zerbrochen; sein Bruch war sehr krystallinisch, und in einer Höhlung nicht weit von der Oberfläche fanden sich gut ausgebildete Krystalle, die die Charaktere des drittel-kiesel-sauren Salzes zeigten.

ten, nämlich tiefe grünlich-schwarze Farbe, Glasglanz, durchscheinende Kanten u. s. w. Es wog 3070 Grains und ergab bei der nassen Probe 52,9 Proc. Eisen, während sein berechneter Gehalt 53,6 Proc. beträgt.

1. 100 Grains dieses Silicats, feingepulvert, wurden ohne irgend einen Zuschlag in einen mit Kohle gefütterten Tiegel gethan, weld mit einem Holzkohlenstöpsel und wohlverschmierten Deckel versehen u 1½ Stunde lang der stärksten Hitze eines Probirofens, bei weld man Schmiedeeisen hätte schmelzen können, ausgesetzt ward. Das Product bestand in einer olivengrauen Schlacke, welche kleine darin verstreute Kügelchen von Eisen und einen grösseren Eisenkönig enthielt. D letztere war weiss, sehr krystallinisch im Bruche und trotzdem nicht schmiedbar, unterschied sich hierdurch also wesentlich von dem aus d Rohschlacke, die ein unreines Silicat ist, erhaltenen Eisen. Der König wog 33,92 Grains, die Kügelchen 2,36, das gesammte reducirt Eisen betrug also 36,28 Grains, d. h. ebensoviel Procente. Man muss nicht vergessen, dass dies Eisen sich nicht im Zustande des Roheis befand.

	2.	3.	4.
	Grains	Grains	Grains
Silicat . . . . .	100	100	100
Grosser Eisenkönig . . . . .	24,94	29,59	31,34
Kleine Eisenkugeln . . . . .	11,04	4,50	3,37
Gesammtmenge an Eisen . . . .	35,98	34,08	34,71

Bei Nr. 3 wurde die zurückbleibende Schlacke gewogen. Man fand 56 Grains.

5. 1000 Grains des Drittel-Silicats wurden wie bei den vorhergehenden Experimenten behandelt. Das Product war eine hohle, kugelförmige Masse reducirten Eisens vermischt mit Schlacke, welche das Futter des Tiegels aderförmig durchdrang, zäh und von dunkelgrauer Farbe. Die Temperatur scheint, nach dem Ergebnisse des folgenden Experimentes zu schliessen, nicht hoch genug gewesen zu sein.

6. 800 Grains des Silicats wurden drei Stunden lang erhitzt und ergaben in den ersten Experimenten ähnliches Resultat. Der erhaltene König wog 214,38 Grains, die Kügelchen 64,58, das gesammte reducirt Eisen also 278,96 Grains, d. h. 34,87 Proc. Der König war schmiedbar und im Bruche grob-krystallinisch.

Der mittlere Durchschnitt des bei den erwähnten Experimenten reducirten Eisens war 35,18 Proc. Ein Theil des rückständigen Silicats oder der Schlacke, welche bei einem dieser Versuche erhalten worden war, wurde mit einer Mischung kohlensauren Kalis und Natrons geschmolzen, das Product mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, die Kieselsäure in der gewöhnlichen Weise getrennt und das Eisen durch Titrieren bestimmt; man fand 33,9 Proc., welches der Formel  $\text{FeO}, \text{SiO}_2$  entspricht. Hiernach

erden also nur zwei Aequivalente des im drittel-kieselsauren Salze enthaltenen Eisenoxyduls durch Kohlenstoff reducirt.

**Kieselsaures Eisenoxyd.** — Es wurde versucht, Silicate herzustellen, deren Zusammensetzung der Formel:  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2$  entspräche. Man wendete hierzu 370 Grains Rotheisenstein und 640 Grains Sand an. Als man den Tiegel ausgiessen wollte, floss nur eine geringe Menge aus, welche 195 Grains wog und wieder dem drittel-kieselsauren Eisenoxydul n Ansehen glich, übrigens 50 Proc. Eisen enthielt. Eine gesinterte schwarzgraue Masse, deren Gewicht 1011 Grains war, blieb im Tiegel zurück; sie bestand etwa zur Hälfte aus Eisenoxydoxydul, zur anderen Hälfte aus unverbundener Kieselsäure.

**Drittel-kieselsaures Eisenoxydul unter Luftzutritt erhitzt.** — Wird das Pulver dieses Silicats unter Luftzutritt bei voller Rothgluth erhitzt, so absorbirt es Sauerstoff, und das Oxydul geht in rösserem oder geringerem Grade in Oxyd über. Auch wenn das Silicat in faustgrossen Stücken geröstet wird, so geht doch dieselbe Veränderung vor sich, und wird der Process lange genug fortgesetzt, so erhält man in verhältnissmässig unschmelzbares Product. Eine sehr grosse Menge dieses Silicats, welches sich im Grossen als Rohschlacke bei der Eisenerzeugung bildet, wird mehrere Tage lang in Stadeln geröstet, welche gewöhnlichen Ziegelöfen gleichen. Es erfolgt eine Oxydation und die feuerbeständige Masse, die man im Deutschen „Dörnerschlacke“, im Englischen „bull-dog“ nennt, resultirt. Dieser Process wurde den Herren Bradley, Barrows und Hall zu Tipton in Süd-Staffordshire 1838 patentirt<sup>1)</sup>. — Die zurückbleibende Dörner-Schlacke hat einen hellen Glanz, der stark zum Metallischen neigt, dunkelgraue Farbe und häufig auf der Oberfläche ein schönes sammetartiges Ansehen. Ihre Unschmelzbarkeit hängt allein von der Oxydation des Eisens ab. Nach J. H. Henry soll zuweilen in dieser Schlacke das gesammte Eisen als Oxyd bestehen; auch soll sich die Kieselsäure bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure pulverförmig, nicht als Gallerte ausscheiden, woraus Henry schliesst, dass sie nicht in chemischer Verbindung mit dem Eisenoxyd bestand. Der Verfasser theilt diese Ansicht, denn, wenn man eine innige Mischung von Eisenoxyd erhitzt, ohne dass dabei ein reducirendes Agens gegenwärtig ist, so findet sich kein Anzeichen einer chemischen Verbindung.

**Schmelzung von kieselsaurem Eisenoxydul mit phosphorhaltigem Eisen.** — Die Rohschlacke, welche ausgesaigert wird, enthält häufig Phosphor, und zwar grösstentheils wenn nicht ganz in Zustande der Phosphorsäure. Während des Röstens fliesst etwas Schlacke aus den Feuerlöchern aus, während ein anderer Theil, den

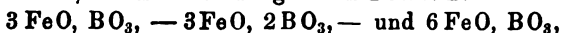
<sup>1)</sup> Nro. 7778. A. D. August 21, 1838.



Verhältnisse waren: 106,94 Grains schwefelsaures Eisenoxydul und Borsäure, welche genau 100 Grains borsauen Eisenoxyduls geben.

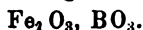
Die Schmelzung fand bei heller Rothgluth leicht statt; das geschmolzene Product war sehr flüssig; als es erstarrt war, zeigte es sich oberflächlich in dünnen Häutchen von braunrother Farbe überdeckt; es selbst war glasig, von glasiger Structur; das Pulver war bräunlich-schwarz. Es enthielt 37,50 Proc. Eisen, während die berechnete Menge 39,43 Proc.

Andere Experimente wurden mit der Absicht angestellt, borsaure Verbindungen darzustellen, deren Verbindungen den Formeln:

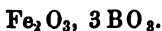


entsprechen; aber es wurden braunschwarze, glasige Producte von sehr unregelmäßiger Zusammensetzung erhalten.

**Eisenoxyd und Borsäure.** — Auch die beiden folgenden Experimente sind von Richardson angestellt worden. Es wurden hierbei italienischer Rotheisenstein und geschmolzene Borsäure gebraucht.



Verhältnisse, welche angewendet wurden, waren folgende: 69,56 Grains italienischer Rotheisenstein und 30,43 Grains Borsäure. Es war eine ziemlich hohe Temperatur nöthig, um Schmelzung zu bewirken. Das Product war glasig und mit einer braunrothen Haut überzogen; es selbst war glasig braunschwarzer Farbe. Das Eisenoxyd war grösstentheils in Lösung übergeführt worden.



Angewendeten Gewichtsverhältnisse waren: 43,24 Grains Rotheisenstein und 56,76 Grains Borsäure; das Product, welches gleichfalls eine nicht zu hohe Temperatur zum Flusse gebraucht hatte, war in zwei Theile geschieden, deren obere grünlich-braun und von glasigem Character war, während die untere, schwarz von Farbe und steinig im Bruch, ein braunschwarzes Pulver gab. Beide Lagen waren durchaus metallisch und enthielten das Eisen hauptsächlich als Oxydul. Die obere hatte 9 Proc., die untere 25,77 Proc. Eisen. Eine Wiederholung des Versuchs ergab ähnliche Resultate.

## Eisen und Kohlenstoff

Unter allen Verbindungen des Eisens mit anderen Stoffen giebt es keine, welche denen mit Kohlenstoff bezüglich der Wichtigkeit für die Technik an die Seite gestellt zu werden verdienen; aber auch in wissenschaftlicher Beziehung sind keine interessanter. Der Einfluss, welchen der Kohlenstoff auf die physikalischen Eigenschaften des Eisens ausübt, indem er dieselben in der mannigfachsten Art und Weise ändert, ist eine der ausserordentlichsten Erscheinungen im Gebiet der Metallurgie. Unter dem gemeinsamen Namen „Eisen“ fasst man so vollständig verschiedene Arten des einen Metalls zusammen, dass diese in ihren äusseren Eigenschaften weit mehr von einander abweichen, als viele chemisch verschiedene Metalle. Ohne den Kohlenstoff würden die vielfältigen Anwendungen des Eisens sehr beschränkt sein, ja, so weit unsere jetzigen Kenntnisse reichen, würde weder ein anderes Metall noch eine Legirung das kohlenstoffhaltige Eisen ersetzen können. Ist das Eisen kohlenstofffrei oder mit sehr geringen Mengen Kohlenstoff verbunden, so haben wir Schmiedeeisen, welches verhältnissmässig weich, dehnbar, geschmeidig, schweisssbar, leicht schmiedbar und von grosser absoluter Festigkeit ist, aber unschmelzbar, es sei denn bei Temperaturen, welche in unseren Oefen selten erreicht werden können, und unhärtbar; ist das Eisen kohlenstoffreicher, so haben wir die verschiedenen Arten des Stahls, welche sehr elastisch, dehnbar, geschmeidig, schweisssbar, schmiedbar sind, und verschiedene Grade der Härte durch plötzliche Abkühlung annehmen, so dass sie Schmiedeeisen mit Leichtigkeit schneiden können, endlich schmelzbar in Oefen sind; ist schliesslich Kohlenstoff in noch grösserer Menge mit Eisen verbunden, so hat man Gusseisen, welches verhältnissmässig hart, spröde und leicht schmelzbar, aber nicht schmiedbar noch schweisssbar ist. Die Unterschiede zwischen diesen drei Arten des Eisens hängen wesentlich vom Kohlenstoffgehalt ab, obschon, wie dies weiter unten gezeigt werden soll, andere Elemente oft in grösserem oder kleinerem Grade die genannten Eigenschaften modificiren. Wird unser Zeitalter mit Recht das eiserne genannt und zugegeben, dass kein Element so sehr zur Civilisation und dem Glücke, aber auch zum Elend der Menschheit beigetragen hat, wie Eisen, so darf doch die Rolle, welche hierbei der Kohlenstoff spielt, nicht vergessen werden.

### Arten der Vereinigung des Kohlenstoffs mit Eisen.

Die wesentlichste Bedingung, unter welcher sich Kohlenstoff mit Eisen vereinigt, ist die Berührung des letzteren bei Rothgluth oder einer höheren Temperatur mit dem ersteren oder mit gewissen gasförmigen Verbindungen desselben. Wird ein Oxyd des Eisens mit Kohlenstoff im Ueberschuss, bei einer dem Schmelzpunkt von Gusseisen entsprechenden

der höheren Temperatur reducirt, so tritt schnell eine Reaction ein und es bildet sich Gusseisen; und unter sonst gleichen Bedingungen geschieht dies um so leichter, je höher die Temperatur ist. Aber die Verbindung findet, obwohl weit langsamer, gleichfalls statt, wenn Eisen im festen Zustande in Form von Stäben in Holzkohlenpulver eingepackt irgend einer Temperatur ausgesetzt wird, welche mindestens der Rothgluth entspricht. Auf diese Weise wird in England, Deutschland und einigen anderen Ländern Stahl in grossen Mengen erzeugt, und man nennt den Process Cementiren, Cementation (*cementation*): Die Temperatur, welche hierbei gewöhnlich angewendet wird, entspricht ungefähr dem Schmelzpunkte des Kupfers oder liegt etwas höher. Man kann für die feste Holzkohle ein Kohlenwasserstoffgas benutzen, und hat dies in der That auch praktisch angewendet.

Der Cementirprocess hat ebensowohl in wissenschaftlicher wie in technischer Beziehung ein grosses Interesse. Leplay betrachtete ihn einst als „eine unerklärte geheimnissvolle Operation“, von der er zu beweisen suchte, dass sie ausschliesslich von der Einwirkung des Kohlenoxydgases abhängig sei. Nach ihm wird der Sauerstoff der Luft, welche ursprünglich mit den Kohlentheilchen in die Cementirkästen gelangt, zuerst zu Kohlensäure und dann in Kohlenoxyd umgewandelt, welches letztere, in Berührung mit dem Eisen, die Hälfte seines Kohlenstoffs abgibt und wieder in Kohlensäure übergeht. Diese Säure wird aber sofort wieder von der überschüssigen Kohle zu Kohlenoxyd reducirt, und so wird das Eisen durch die directe Einwirkung des Kohlenoxydgases gekohlt. Gay-Lussac hat einen Aufsatz über Leplay's Ansichten veröffentlicht, aus dem Folgendes hier Platz finden mag<sup>1)</sup>:

„Was versteht man unter dem Wort „Cementiren“? Es ist ein Wort, erfunden, um eine unbekannte Ursache, eine unerklärliche Wirkung, eine Anomalie zu bezeichnen, welche in der Chemie einzig in ihrer Art dasteht. — — — Leplay und Laurent haben allerdings die Theorie der Kohlung durch Kohlenoxyd umgestossen, da sie zugeben mussten, dass Eisen nicht Kohlenoxydgas zersetze; aber neue Experimente von Laurent haben diesen veranlasst anzunehmen, dass Kohlenstoff bei sehr hoher Temperatur dampfförmig würde, und dass die Kohlung des Eisens diesem Dampfe zuzuschreiben wäre, durchaus aber nicht dem Kohlenstoff im festen Zustande. Dies ist nun die neue von Laurent angenommene Theorie von Leplay, über die Reduction von Metalloxyden durch Kohlenstoff und der Kohlung durch Cementiren. Diese beiden Operationen sind dem Oxyde oder dem Dampfe des Kohlenstoffs zuzuschreiben, und das ist sehr klar und leicht verständlich, weil die beiden wirkenden Stoffe elastische Fluida sind; sie entsprechen auch ganz dem alten Principe „*corpora non agunt nisi soluta*“; die Wirkung des Kohlenstoffs als eines festen Körpers sollte null sein, weil unbegreiflich und geheimnissvoll.

<sup>1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. 3. s. 17, p. 221. 1846.

Doch wie viele Erscheinungen sind noch für uns in den Schleier des tiefsten Geheimnisses gehüllt! Heisst denn sie leugnen, sie erklären? Wenn Leplay und Laurent bewiesen, dass Kohlenoxyd und Kohlendampf Oxyde reduciren und Metalle kohlen können, so hätten sie nicht unterlassen dürfen zu beweisen, dass fester Kohlenstoff diese Wirkungen nicht hervorrufen könne. —

„Leplay und Laurent nehmen — um Cementation oder Kohlhung durch einfachen Contact zu erklären, was für sie eine dunkle und geheimnissvolle Operation ist — ihre Zuflucht zu dem dampfförmigen Zustand des Kohlenstoffs, und glauben damit alle Schwierigkeiten der Fragen gelöst zu haben; aber Cementation oder die Fortpflanzung einer chemischen Wirkung durch die Masse eines festen Körpers findet statt ebensowohl durch Hinzufügung als auch durch Entziehung von Stoff, und wenn im letzteren Falle der entzogene Stoff, wie Sauerstoff aus einem Oxyde, wirklich Poren zurücklässt, welche für elastische Fluida, wie Wasserstoff oder Kohlenoxydgas zugänglich sind, so verhält es sich ganz anders bei der Art des Cementirens, bei welcher ein Stoff hinzugefügt wird, also bei der Kohlhung des Eisens; denn hier behält das Metall vollständig seine Undurchdringlichkeit. Giebt man also auch zu, dass der Kohlenstoffdampf zuerst eine Lage Kohlenstoff auf der Oberfläche des Eisens absetzt und sich mit dem letzteren verbindet, wie soll sich die Kohlhung ins Innere der Masse, welches dem Kohlenstoffdampf unzugänglich ist, fortpflanzen, und worin besteht der Unterschied zwischen dieser Wirkungsweise und der des einfachen Contacts mit Kohlenstoff? Kurz, weshalb soll jene weniger geheimnissvoll sein als diese? Zwar ist die Cementation in ihrem ganzen Umfange noch nicht hinreichend erklärt, aber wir können behaupten, dass sie vollständig unabhängig ist von dem gasförmigen Zustande des cementirenden Körpers, denn sobald wir zulassen, dass der gasförmige Körper in die Poren des festen Körpers dringe und seinen Einfluss ausübe, so hat man es genau genommen nicht mehr mit Cementation oder Fortpflanzung einer chemischen Wirkung durch die feste Masse, sondern mit einer einfachen Reaction durch Contact oder Mischung zu thun. — Dass das Cementiren eine dunkle und geheimnissvolle Operation ist, wie Leplay und Laurent annehmen, dass soll nicht geleugnet werden, aber andererseits können wir dies nicht in dem Grade zugestehen, dass man dadurch gezwungen werden sollte, nur, um eine Erklärung zu finden, die klarsten Grundsätze der Chemie zu vergessen. Man kann Cementation begreifen, wenn Körper in unbestimmten Verhältnissen auf einander einwirken, wie hier Kohle in Bezug auf Eisen; aber sobald sie als einzelne Atome wirken, bietet die Uebertragung von einer Lage auf die andere grosse Schwierigkeit für das Verständniss. — Obwohl ich nicht mit jenen berühmten Gelehrten glaube, dass das Cementiren eine geheimnissvolle Operation ist, unnahbar für Chemiker und Physiker, so gebe ich doch gern zu, dass es noch besser als bisher studirt werden muss, und ich habe die Ueberzeugung, dass unsere Anstrengungen hierin nicht vergeblich sein würden. Schliess-

Ich füge ich hinzu, dass der blinde Glaube an das so oft ohne Prüfung von den alten Chemikern wiederholte Princip *Corpora non agunt nisi soluta* endlich aufhören sollte. Im Gegentheil ist es ganz gewiss, dass alle Körper, feste wie flüssige und gasförmige, auf einander einwirken, während freilich unter den drei Aggregatzuständen der Körper die feste der am wenigsten günstige für das Auftreten der chemischen Verwandtschaft ist“. Die Sprache Gay-Lussac's mag vielleicht etwas missend erscheinen, aber seine Folgerungen sind klar und überzeugend.

[Anmerkung des Bearbeiters. Hiermit sind die Untersuchungen noch nicht geschlossen. 1851 machte Stammer<sup>1)</sup> Versuche über die Reduction der Metalloxyde durch Kohlenoxydgas, und fand bezüglich des Eisens, dass das Oxyd desselben zwar zu metallischem Eisen reducirt wird, es aber zugleich Eisencarburet bildet, indem das metallische Eisen aus dem Kohlenoxyd Kohle abscheidet und dadurch Kohlensäure erzeugt wird. 0,212 Gramm reinen Eisenoxyds wurden durch Wasserstoffgas reducirt, um etwa 8 Tage lang in einem Strom von Kohlenoxyd heftig geglüht, und von Zeit zu Zeit gewogen. Nach einiger Zeit war nicht allein eine deutende Gewichtszunahme, sondern auch eine beträchtliche Vermehrung des Volumens zu bemerken, so dass endlich fast die ganze Kugel mit einer pulverigen sammetschwarzen Masse angefüllt war; die Gewichtszunahme betrug nunmehr 6,4965 Grm., d. h. 100 Thle. Eisen hatten 70,23 Thle. Kohle aufgenommen, was einen Gehalt von 41,2 Proc. Kohle entspricht. Beim Zerschneiden der Kugel ergab sich, dass der Inhalt aus zwei Substanzen bestand, die eine, zusammengesintert und eisengrau, bedeckte die Wandungen der Kugel, die andere, pulverförmig und sammetschwarz, füllte deren Inneres; erstere bestand aus 95,95 Proc. Eisen und 4,05 Proc. Kohle, letztere aus 22,50 Proc. Eisen und 77,50 Proc. Kohle. Schliesslich gab sich aus einem Versuche über die Einwirkung des Eisens auf Kohlenäure, dass durch Wasserstoff aus Eisenoxyd reducirtes Eisen auch aus dem Gase Kohle aufnahm.

Endlich seit 1861 beginnt sich durch Versuche von Caron<sup>2)</sup> eine ganz andere Theorie Bahn zu brechen. Schon Gay-Lussac fand, dass Cyanas über glühendes Eisen geleitet, in Stickstoff und Kohle zerlegt wird, welche letztere sich theils mit dem Eisen verbindet, theils sich auf dessen Oberfläche absetzt<sup>3)</sup>. Durch Versuche von Saunderson war die Wichtigkeit, wenn nicht Nothwendigkeit der Gegenwart von Stickstoff für die Cementation dargethan worden. Schon im Jahre vorher hatte Caron<sup>4)</sup> die Ansicht aufgestellt, dass die Verbindung des Eisens mit Kohle beim Cementiren durch eine gasförmige Kohlenstoffverbindung stattfindet, welche, die durch die Wärme ausgedehnten Poren des Metalls eindringend, ihren Kohlenstoff abgibt, und dass dies ein Cyanmetall sein müsse. Cyanammonium oder Cyan-Kalium und Natrium seien die in der Praxis gebil-

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. 120, S. 430. — <sup>2)</sup> Dingl. polyt. Journ. 160, S. 207.

<sup>3)</sup> Scheerer, Metall. II, S. 9. — <sup>4)</sup> Dingl. polyt. Journ. 158, S. 306.



deten Verbindungen. Jetzt erklärte Caron deren Wirkung folgendermaassen: Bietet man dem Metall eine kohlenstoffhaltige Substanz dar, deren Elemente durch eine kräftige Verwandtschaft mit einander verbunden sind, welche das Eisen nur durch eine andauernde Berührung überwinden kann, so wird die an der Oberfläche der Stäbe hervorgebrachte Stahlbildung die wünschenswerthe Grenze der Kohlunng nicht überschritten haben, bevor das Eisen bis zur Mitte cementirt ist. Es giebt keine Verbindungen des Kohlenstoffs, welche unzersetzbare und flüchtiger sind, als die Alkalicyanüre, folglich cementiren nur die Cyanüre bei den in der Technik angewandten Temperaturen. — Die Bildung von Cyanalkalien erklärt sich leicht durch die Verbindung des Stickstoffs in der mit dem Cementirpulver in die Apparate geführten Luft und des Kohlenstoffs mit den in der Asche enthaltenen Alkalien.

Aber während so die Wahrscheinlichkeit dargethan wurde, dass in der Praxis der Stickstoff in der Form des Cyans eine wichtige Rolle spielt, ist in allerneuester Zeit die Frage, ob der Stickstoff zur Cementation des Eisens nothwendig sei, durch Versuche von Fr. Margueritte entschieden verneint worden <sup>1)</sup>. Dieser Chemiker entsprach den Hauptbedingungen, auf welche sich ein solcher Beweis stützen musste, vollständig, indem er

- 1) Reinen Kohlenstoff, nämlich Diamant,
- 2) Eine Atmosphäre von chemisch reinem Wasserstoffgase,
- 3) Gefässe, welche für die Heerdgase absolut undurchdringlich waren, nämlich doppelt glasierte Porzellanrohre,

zu seinen Versuchen anwendete.

In das Rohr wurde ein kleines Porzellanschiffchen eingebracht, auf dessen Rändern ein sehr dünnes Streifchen Eisenblech lag, welches vorher zur Entfernung des in ihm etwa vorhandenen Schwefels und Stickstoffs im Wasserstoffstrome längere Zeit erhitzt worden war. Auf das Eisenblech wurde ein zuvor zum schwachen Rothglühen erhitzter Diamant gelegt, und nun wurde zuerst ein Strom gereinigten und getrockneten Wasserstoffgases durch den Apparat bei gewöhnlicher Temperatur geleitet, um alle Luft zu entfernen. Dann erhitzte man schnell bis zur Hellrothgluth und liess ohne Unterbrechung des Gasstroms abkühlen. Der Diamant hatte den Eisenstreifen mit einem Loche durchbohrt und war in das Schiffchen gefallen; neben ihm lag ein kleines Kügelchen von Gusseisen. Das Resultat war dasselbe, als das Experiment mit fünf kleinen und dann mit einem grösseren Diamanten wiederholt wurde; bei dem letzten Experiment war der Diamant im Eisenstreifen stecken geblieben.

Nun wurde ferner ein Eisendrath von 1<sup>mm</sup> Durchmesser angewendet, welcher zur Hälfte in grobes, in einem Platinschiffchen befindliches Diamantpulver eintauchte, und der Wasserstoffstrom wie vorher durch das Porzellanrohr gelassen. Nur die mit dem Diamantpulver in Berührung gewesene Hälfte war in Stahl verwandelt.

<sup>1)</sup> Compt. rendus, t. LIX, p. 139 u. 185. 1864.

Statt Diamant wendete Margueritte auch Graphit und Zuckerkohle, letztere nachdem sie längere Zeit in einem Wasserstoffstrome geglüht worden war. Auch hierbei wurden  $1\frac{1}{2}$  mm starke Eisendräthe je nach der Temperatur und der Zeitdauer in Gusseisen oder nur in Stahl umgewandelt, aber nur, wo sie in direkter Berührung mit der Kohle waren. — Hatte sich Acetylen oder irgend eine andere Kohlenwasserstoffverbindung bildet, so würde der ganze Drath — so schliesst Margueritte — in Stahl verwandelt worden sein müssen.

Derselbe Chemiker bestätigte durch sorgfältige Versuche die bereits oben mitgetheilten Resultate Stammer's, wonach Kohlenoxydgas von metallischem Eisen unter Entwicklung von Kohlensäure zerlegt wird.]

Es soll nun eine Reihe von Experimenten berichtet werden, welche über die Kohlung des Eisens durch Cementation vom Verfasser selbst unter Assistenz von C. Tookey angestellt worden sind, über die indessen bemerkt werden muss, dass sie auf erschöpfende Vollständigkeit keinen Anspruch machen sollen.

**Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisen.** — Das Gas wurde nach Erhitzung von Schwefelsäure mit Kaliumeisencyanid (nach Fowne's Methode) dargestellt, in einem Gasometer über Wasser aufgefangen und hier zuerst durch zwei Röhren von je 33 Zoll Länge, welche mit Kalistücken gefüllt waren, geleitet, und dann durch ein Porzellanrohr, welches über einem langen Gasverbrennungssofen mit zahlreichen Thonkannern lag, ganz wie es jetzt gewöhnlich für organische Analysen angewendet wird. Das Gas ging beim Austritt aus dem Porzellanrohr durch einen gewogenen Apparat mit kaustischer Kalilösung und schliesslich durch eine kurze mit Kalistücken gefüllte Röhre in die freie Luft.

**Erstes Experiment.** Schmale Streifen von dünnem im Handel vorkommenden Eisenblech sehr guter Qualität wurden benutzt, nachdem die Oberflächen zuvor mit Chlorwasserstoffsäure gereinigt, schnell mit Wasser abgewaschen und sofort darauf trocken gewischt und etwas erhitzt waren. Die beiden Eisenstreifen, welche zu diesem Experiment dienten, waren ziemlich dünn, je  $\frac{3}{4}$  Zoll breit und  $7\frac{3}{4}$  Zoll lang, zusammen 28,96 Grains im Gewicht. Sie wurden in das Porzellanrohr gelegt und ein Strom Kohlenoxydgas wurde durch den Apparat geleitet, bis man mit Recht annehmen konnte, dass alle atmosphärische Luft ausgetrieben sei. Der Theil des Porzellanrohres, wo die beiden Streifen lagen, wurde nun zu heller Rothgluth erhitzt und auf dieser Temperatur während des ganzen Verlaufes des Experiments gehalten, d. h. während drei Stunden, wobei Kohlenoxydgas ohne Unterbrechung durchströmte. Im Ganzen verliessen 64 Cubikzoll Gas (im feuchten Zustande gemessen) das Gasometer. Man liess die Röhre allmählig abkühlen und nahm das Eisen heraus, nachdem sie ganz erkaltet war. Die Streifen wogen 28,97 Grains, d. h. sie hatten um 0,001 Grains oder 0,034 Proc. Gewicht zugenommen.

Der Kaliapparat wog 0,62 Grains mehr als vorher. Das Experiment wurde nochmals mit denselben Eisenstreifen

wiederholt, nur mit dem Unterschiede, dass das Gas, nachdem es das Gasometer verlassen hatte, und bevor es in die oben beschriebenen Röhren eintrat, durch eine Lösung kaustischen Kalis geleitet wurde. Drei Stunden lang dauerte der Versuch unter Anwendung derselben Temperatur wie zuvor, und bei einem Verbrauch von 14 Cubikzoll Gas aus dem Gasometer. — Uebrigens ergibt sich aus den genannten Zahlen, dass irgendwo eine Fehlerquelle vorhanden sein musste, denn wenn man auch annimmt, dass die Zunahme am Gewicht des Eisens allein von aufgenommenem Kohlenstoff herrührt, so dürften sich nur 0,036 Kohlensäure gebildet haben. Vielleicht ist bei der Abkühlung und nach Absperrung des Gasstromes etwas Luft in das Porcellanrohr eingedrungen, denn die Oberfläche der Eisenstreifen war angelauten, und zwar von Blau nach Gelb von jedem Ende nach der Mitte zu, wo sie blank und vollständig farblos war. Unter allen Umständen beweist das Experiment klar, dass wenn die Gewichtszunahme von Kohlenstoffaufnahme herrührt, doch die Einwirkung des Kohlenoxydgases auf das Metall während sechs Stunden bei heller Rothgluth sehr gering ist.

**Einwirkung von festem Kohlenstoff auf Eisen.** — Es wurde Kohle angewendet, welche aus feinem weissen Zucker dargestellt worden war. Das erste Experiment wurde verdorben durch die Entwicklung von Gasarten aus der Kohle in Folge unvollkommener Verkohlung. Für die anderen Versuche wurde die Kohle deshalb stark in einem Goldtiegel über einer Gasflamme mit Luftzug, bis sich kein Gas mehr entwickelte, erhitzt.

**Zweites Experiment:** In einer Atmosphäre von Kohlenoxydgas. — Ein einzelner Streifen derselben Eisenart und auf dieselbe Art vorbereitet wie dies oben beschrieben worden ist, von 8 Zoll Länge wurde angewendet. Er wurde so gebogen, dass er eine unvollkommene Röhre bildete, und dann in dem Porcellanrohre mit Kohle umgeben. Er wog 29,485 Grains. Ein Kohlenoxydgasstrom wurde durch den Apparat unter denselben Vorsichtsmaassregeln geleitet, welche für das beschriebene Experiment angewendet worden waren, und das Rohr auf heller Rothgluth gehalten. Die Operation dauerte drei Stunden, während welcher Zeit 92 Cubikzoll Gas das Gasometer verliessen. Der Kaliapparat hatte um 1,53 Grains an Gewicht zugenommen, und das Eisen um 0,295, d. h. 0,990 Proc. Das Eisen war oberflächlich dunkelgrau; es wurde spröde, als man es zur Rothgluth erhitzte und in Quecksilber abkühlte, kurz es war Stahl.

**Drittes Experiment:** In einer Wasserstoffatmosphäre. — Ein Eisenstreifen derselben Art,  $\frac{3}{8}$  Zoll breit, 8 Zoll lang, wurde benutzt. Er wurde zwei Stunden lang in einem Strom trockenen Wasserstoffgases rothglühend erhalten und in dem Gas abkühlen gelassen. Die Oberfläche war hell und schwach gefärbt. Nun wurde derselbe Apparat wie für

Die vorhergehenden Experimente angewendet, indem man Wasserstoff statt des Kohlenoxydgases eintreten liess. Dies Gas wurde aus Zink und verdünnter Schwefelsäure hergestellt und zuerst durch eine Lösung kaustischen Kalis, welche Bleioxyd gelöst enthielt, geleitet. Der Eisenstreifen wurde in eine Zuckerkohle gehüllt in das Porzellanrohr gelegt und, während das Gasstrom auf helle Rothgluth erhitzt wurde, der Gasstrom drei Stunden lang hindurch geleitet. Man liess das Eisen auch im Gase abkühlen. Es liess sich hiernach nur auf  $\frac{2}{3}$  seiner Länge härten, als man es rothglühend machte und in Quecksilber tauchte. Es schien beinahe, als wäre es auf nur ein Drittel seiner Länge nicht hinlänglich mit der Kohle in Berührung gewesen. Vor dem Experiment wog es 15,81, nachher 15,92 Grains, d. h. es hatte um 0,690 Proc. an Gewicht zugenommen.

Viertes Experiment. Das dritte Experiment wurde genau ebenso wiederholt unter Anwendung eines  $\frac{3}{8}$  Zoll breiten,  $7\frac{1}{2}$  Zoll langen Eisenstreifens. Er wurde sorgsam ganz und gar in dieselbe Kohle eingepackt, welche zum vorhergehenden Versuche gedient hatte. Sein Gewicht war vorher 15,385, nachher 15,550 Grains, d. h. es hatte um 1,061 Proc. zugenommen.

Fünftes Experiment. Zwei Eisenstreifen von gleicher Art und ebenso vorbereitet wie die vorhergehenden wurden benutzt. Der eine derselben wurde in dieselbe Kohle eingelegt, welche schon zu dem dritten und vierten Experiment benutzt worden war, während der andere frei lag. Beide wurden durch einen Asbeststöpsel von einander getrennt gehalten, und der freiliegende Streifen kam in die Nähe des Endes der Porzellanröhre zu liegen, aus welchem das Gas entwich. Beide Streifen waren so zusammengebogen, dass sie halbe Cylinder bildeten. Das Experiment wurde in drei Stunden gerade wie die vorherbeschriebenen ausgeführt. Vorher wog der frei liegende Streifen 5,405 Grains, nachher 5,425, d. h. er war um 0,368 Proc. schwerer geworden; der in Kohle gepackte Streifen dagegen wog vorher 5,805, nachher 5,850 Grains, d. h. er war um 0,769 Proc. schwerer geworden. Das äussere Ansehen beider war sehr verschieden; die Oberfläche des frei liegenden Streifens war matt und gleich an Farbe etwas dem Zink; die Oberfläche des eingepackten war glänzender, besonders an der convexen Seite, und von einer dunkler grauen Farbe.

Das war ein auffallendes Resultat; denn nimmt man an, dass das angewendete Wasserstoffgas rein war, so muss dasselbe entweder Kohlenstoff auf seinem Wege über die Kohle aufgenommen, oder es müssen sich kohlenstoffhaltige Gase aus der Kohle entwickelt haben, trotz des vorhergehenden langen Glühens derselben, oder es muss endlich etwas Kohlenstaub mit fortgerissen und in Berührung mit dem Eisenstreifen gekommen sein. Indessen lag kein Grund vor letzteres anzunehmen, zumal hiergegen, wie gleich gezeigt werden wird, auch das Resultat eines anderen Versuchs spricht, bei dem sicher feststand, dass nicht eine Spur Kohle me-

chanisch mit übergeführt sein konnte. Dass übrigens Wasserstoff an sich nicht etwa Einfluss auf die fragliche Gewichtsvermehrung hatte, wurde auch nachgewiesen.

**Sechstes Experiment.** Es wurde abermals dieselbe Holzkohle angewendet, aber diesmal die beiden Eisenstreifen so gelegt, dass der frei liegende sich der Einströmungsöffnung des Gasstromes zunächst befand. Beide Streifen waren wieder durch einen Asbeststopfen getrennt, und man hatte zwischen ihnen noch dazu einen beträchtlichen Zwischenraum gelassen. Alles wurde mit der grössten Vorsicht angeordnet, damit ja keine Kohle zu dem freien Streifen gelangen konnte. Die Streifen waren flach, d. h. ungebogen eingelegt worden. Das Experiment dauerte wieder drei Stunden. Der in Kohle gepackte Streifen wog vorher 8,00, nachher 8,045 Grains, d. h. hatte um 0,559 Proc. an Gewicht zugenommen; der frei liegende Streifen wog vorher 8,62, nachher 8,615 Grains, hatte also einen geringen Gewichtsverlust erlitten, der indessen wohl nur von einem Beobachtungsfehler herrühren dürfte; jedenfalls, und das ist die Hauptsache, hatte keine Gewichtszunahme stattgefunden. Der eingepackte Streifen wurde so spröde wie Glas, nachdem er rothglühend in Quecksilber abgeschreckt worden war, während der andere nach gleicher Behandlung gebogen werden konnte ohne zu brechen.

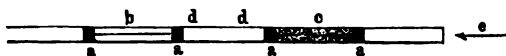
**Siebentes Experiment.** Es wurde abermals dieselbe Kohle benutzt, nur feiner gepulvert, wobei sie sich sehr hart zeigte. Ein Eisenstreifen wurde, nachdem er wie für die vorher beschriebenen Experimente vorbereitet worden war, in die Kohle gepackt und unter einem Strom von Wasserstoff vier Stunden lang erhitzt. Er wog vorher 15,530 Grains, nachher 15,675, d. h. er hatte um 0,925 Proc. an Gewicht zugenommen. Die Oberfläche des Streifens war sehr glänzend; an dem Ende, welches dem einströmenden Gase zunächst lag, liess er sich durch Eintauchen in Quecksilber im rothglühenden Zustande nicht härten.

**Achtes Experiment.** Das fünfte Experiment wurde genau ebenso wiederholt, nachdem die Röhre vorher sorgfältig gereinigt worden war. Wieder wurde dieselbe Kohle gebraucht. Man legte zwei uneingehüllte Eisenstreifen und einen in Kohle gepackten ein, die ersten wogen vorher 12,106, nachher 12,150 Grains, d. h. ihr Gewicht hatte um 0,362 Proc. zugenommen, letzterer wog vorher 6,808, nachher 6,835 Grains, d. h. er hatte an Gewicht um 0,395 Proc. zugenommen. Dasjenige Ende desselben, welches zuerst mit dem Gas in Berührung gekommen war, liess sich durch Abschrecken in Quecksilber nicht härten, obwohl es, wie man annehmen musste, mit der Kohle in Contact gewesen war.

**Neuntes Experiment.** Eine lange Röhre von böhmischem Glase wurde statt des Porzellanrohrs angewandt, und als Versuchsmaterial dienten Streifen von galvanisch niedergeschlagenem Eisen. In folgender Skizze, Fig. 1, zeigt sich die Einrichtung des Apparates. *a, a, a* bedeuten Asbestpfropfen, *b* den freien, *c* den in Kohle gewickelten

reifen, *d, d* einen 10 Zoll langen, vollständig reinen, leeren Raum, *e* die Richtung des Gasstromes.

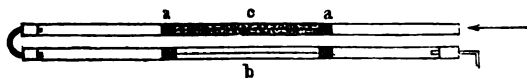
Fig. 1.



Der nun schon wiederholt gebrauchte Kohlenstoff wurde nochmals angewandt. Das Experiment dauerte vier Stunden; am Ende desselben konnte im leeren Raum *d, d* keine Spur von Absatz bemerkt werden. Der frei liegende Streifen *b* wog vor dem Versuche 5,955, nachher 5,970 Grains, d. h. er hatte um 0,251 Proc. an Gewicht zugenommen, der in Kohle gepackte wog vorher 5,550, nachher 5,622 Grains, d. h. er hatte um 280 Proc. an Gewicht zugenommen. Beide Streifen liessen sich leicht zerbrechen als sie rothglühend in Quesksilber getaucht wurden. Die Gewichtsnahme ist auffallend und scheint wohl mit von dem lockeren Aggregatstande des galvanisch niedergeschlagenen Metalls abhängig gewesen zu sein.

Zehntes Experiment. Hierbei wurden zwei Glasröhren angewandt, welche wie in Fig. 2 gezeigt ist, mit einander verbunden waren.

Fig. 2.



Die Buchstaben haben dieselbe Bedeutung wie in Fig. 1. Die Ausführung dauerte drei und eine halbe Stunde. Es wurde dünnes Bleiseisen, kein galvanisch niedergeschlagenes angewandt. Der frei liegende Streifen *b* wog vorher 9,458, nachher 9,468 Grains, d. h. er hatte um 0,105 Proc. an Gewicht zugenommen; der in Kohle gepackte *c* wog vorher 10,081, nachher 10,133 Grains, d. h. er hatte um 0,513 Proc. an Gewicht zugenommen. Die zweite Röhre war nicht die geringste Menge Kohlenstaub überführt.

Elftes Experiment. Das neunte Experiment wurde ganz ebenso wiederholt bei einer Dauer von vier Stunden. Das Wasserstoffgas wurde zuerst durch eine Lösung salpetersauren Silberoxyds in Wasser und dann durch Bimsstein, welcher mit starker Schwefelsäure angefeuchtet war, geleitet. Das Eisen war galvanisch niedergeschlagenes, und zwar wurden zwei frei liegende und ein in Kohlen gepackter Streifen in die Röhre gebracht. Jene nahmen von 9,086 auf 9,150 Grains, d. h. um 0,699 Proc., dieser von 5,026 auf 5,080, d. h. um 1,062 Proc., an Gewicht zu.

Zwölftes Experiment. Das neunte Experiment wurde bei einer Dauer von vier Stunden wiederholt; das angewandte Kohlenpulver war mit Chlorwasserstoffsäure ausgewaschen worden, das Eisen war dünnes Blech, ein galvanisch niedergeschlagenes Eisen. Der frei liegende Streifen wog vorher 7,805, nachher 7,815, und hatte also um 0,127 Proc. an Gewicht

zugenommen, der eingepackte Streifen nahm von 7,270 auf 7,284 Grains d. h. um 0,192 Proc. an Gewicht zu. Beide Streifen wurden merklich gehärtet, als sie rothglühend in Quecksilber getaucht worden waren.

Dreizehntes Experiment. Derselbe Apparat mit Wasserstoffgas u. s. w. wurde benutzt. Ein Eisenstreifen (kein galvanisches Eisen) wurde diesmal in Holzkohle eingepackt, welche in Gestalt von kleinen Stückchen angewandt wurde, sie war durch Absieben von Staub getrennt und vorher in einem bedeckten Tiegel mehrere Stunden lang bei einer hohen Temperatur in einem Probirofen, der mit Anthrazit gefeuert wurde, geglüht. Der Streifen wog vorher 13,293, nachher 13,300 Grains, hatte also um 0,0526 Proc. an Gewicht zugenommen. Er liess sich durch Abschrecken in Quecksilber nicht härten.

Vierzehntes Experiment. Das dreizehnte Experiment wurde in allen Beziehungen ebenso wiederholt. Der Streifen zeigte eine Gewichtszunahme von 10,465 auf 10,469 Grains, d. h. um 0,0382 Proc. des Gewichts und liess sich nicht auf die gewöhnliche Weise härten.

Fünfzehntes Experiment. Einige Zuckerkohle, welche noch nicht benutzt worden war, wurde vier oder fünf Stunden lang in einem bedeckten Tiegel zu einer möglichst hohen Temperatur im Probirofen erhitzt, der mit Anthrazit gefeuert wurde und in welchem sich Schmiedeeisen ohne Schwierigkeit schmelzen liess. Dünnes Blech, kein galvanisch niedergeschlagenes Eisen, wurde in diese Kohle eingepackt und drei und eine halbe Stunde in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt. Vor dem Versuche wog das Eisen 12,166 Grains, und nachher zeigte es sich, dass das Gewicht ganz dasselbe geblieben war.

Sechzehntes Experiment. Wird Eisen in Leuchtgas auch nur eine Stunde zur Rothgluth erhitzt, so lässt es sich wie Stahl härten. Das ist ein sehr schönes und besonders für Vorlesungen sehr geeignetes Experiment.

Siebzehntes Experiment. Paraffin-Dampf kann bequem statt des Leuchtgases angewandt werden. Hochstätter machte den hierhin zielenden Versuch in des Verfassers Laboratorium, indem er Eisendraht mit dem genannten Dampf in einer Porzellanröhre beinahe zur Weissgluth eine Stunde lang erhitzte. Es bildete sich hierbei Stahl.

Der interessanteste Punkt der beschriebenen Experimente ist die Kohlhung des Eisens in Wasserstoff, welches über zu Rothgluth erhitzte Holzkohlen gegangen war und offenbar eine kohlenstoffhaltige Gasart aufgenommen haben musste. Die Frage, die sich hierbei aufwirft, ist die: Nahn das Wasserstoffgas unter den vorhandenen Bedingungen Kohlenstoff auf oder entwickelte sich die kohlenstoffhaltige Gasart, welche die Kohlhung des Eisens bewirkte, einfach aus der angewandten Kohle? Alle bisherigen Erfahrungen scheinen nun zwar gegen die erste Annahme zu sprechen aber wendet man sich der zweiten zu, so ist nicht gut einzusehen, wie es möglich ist, dass immerwährend ein Kohlenwasserstoffgas aus derselben Kohle entwickelt werden sollte, welche Tag für Tag einer starken Rothgluth ausgesetzt wurde. Freilich steht es fest, dass Kohle mit grosser Hartnäckigkeit Wasserstoffgas zurückhält, selbst nachdem sie stark erhitzt wor

an ist; und diese Thatsache würde die zweite Ansicht begünstigen, besonders wenn man sich noch erinnert, dass die Zuckerkohle beim fünfzehnten Experimente, d. h. nachdem sie einer sehr starken Hitze ausgesetzt gewesen war, gar keine Kohlunng mehr hervorrief. Uebrigens ist es denkbar, dass in nem Strom von Wasserstoffgas die Entwicklung des Kohlenwasserstoffs in der Kohle bei niedrigeren Temperaturgraden vor sich geht als die sind, bei welchen dies unter gewöhnlichen Verhältnissen in merklichem Maasse stattfindet. Wie dem auch sei, die Thatsache ist wohl zu beachten, dass die stark erhitzte Kohle das Eisen nicht mehr kohlte, obwohl es in unmittelbarer Berührung mit jener war. Kurz die Resultate der beschriebenen Experimente sind merkwürdig und interessant, aber nicht erschöpfend, um alle Schwierigkeiten der Erklärung aus dem Wege zu räumen.

Sollte es sich später herausstellen, was nicht unwahrscheinlich ist, dass die Kohlenwasserstoffverbindung sich langsam und lange Zeit hindurch in der Kohle, welche zu Rothgluth oder etwas höher erhitzt wird, entwickelt, wird es erklärlich, warum man bei jeder neuen Charge bei der Cementabdarstellung im Grossen eine gewisse Menge frische Holzkohle anwenden muss; denn alle hierbei angewandte Holzkohle enthält eine nennenswerthe Menge Wasserstoffgas, welches bei höheren Temperaturgraden, als die sind, bei welchen die Verkohlunng im Grossen stattfindet, in Verbindung mit Kohlenstoff ausgetrieben werden würde, und eine solche Verbindung würde in der That, obschon vielleicht nicht ausschliesslich, Kohlung bedingen.

[Anm. des Bearb. Die bereits oben erwähnte Theorie, wonach sich in der Cementation Cyanverbindungen bilden, würde den stets nothwendigen Ersatz eines Theils gebrauchter Kohlen durch frische gleichfalls erklären; da der Alkaligehalt, welcher aus der Asche der Holzkohlen herrührt, nach und nach erschöpft und daher ergänzt werden müsste. Dies spricht nicht unwesentlich für Caron's Annahmen, welcher bei Anwendung von Baryt <sup>1)</sup> als Ersatz für die leichtflüchtigen Alkalien eine längere Dauer der cementirenden Wirkung erzielt haben will.]

Der Prozess der Kohlunng durch Cementation, sei es, dass er durch Ermittlung gasartiger kohlenstoffhaltiger Verbindungen, sei es, dass er durch direkte Berührung des Eisens mit festem Kohlenstoff bewirkt werde, ist sehr merkwürdig und schwer zu erklären. Leicht ist zu begreifen, dass die äusserste Schicht des Metalls gekohlt wird, aber nicht so leicht, wie und warum diese den Kohlenstoff weiter an tiefere Schichten abgiebt, und diese wieder an noch mehr dem Mittelpunkte der Stücke nahe gelegene Schichten u. s. f., bis endlich das ganze Eisen, selbst wenn es eine beträchtliche Dicke besitzt, gekohlt ist, d. h. also eine Wanderung des Kohlenstoffs von Aussen nach Innen mit steter Ergänzung der abgegebenen Menge in derselben Richtung.

Nehmen wir eine chemische Verbindung an — ein Punkt, der so-

<sup>1)</sup> Dingl. Polyt. Journ. 160.



gleich näher geprüft werden soll — welcher Grund liegt da vor, dass eine Schicht ihren Kohlenstoff an eine andere abtreten sollte? Nehmen wir dagegen einen Vorgang an, welcher einer Lösung analog ist, so wird die Erscheinung schon erklärlicher; denn wenn das Eisen auch nicht im geschmolzenen Zustande vorhanden ist, so ist es doch stark erhitzt und seine Theilchen haben deshalb einen merklichen Grad der Freiheit der Bewegung erlangt. Bei der Reduction eines festen Klumpen Eisenoxyds in Berührung mit rothglühendem Kohlenstoff scheint Kohlenoxyd das wesentliche Agens und, wie Gay-Lussac bemerkt hat, ist es auch leicht zu begreifen, auf welche Weise das Gas seinen Weg durch die unzähligen Spalten und Poren ins Innere finden könne. Die Entziehung von Sauerstoff aus der äussersten Schicht eines solchen Stückes Eisenoxyds bei einer Temperatur, die weit unter der Schweisshitze des Eisens liegt, muss nothwendig die angrenzende Schicht zugänglich für das reducirende Gas machen und so fort bis zum Mittelpunkt.

Aber bei der Cementation durch Kohlenstoff ist diese Porenbildung durch Entziehung eines Stoffes nicht vorhanden, hier ist eine wirkliche Durchdringung zweier festen Stoffe, gerade als hätte man es mit Flüssigkeiten zu thun. Kurz die Thatsache ist offenkundig, das Wie? ist dunkel.

[Anm. des Bearb. Es macht hierbei auch keinen Unterschied, ob man annimmt, dass die Kohlunng durch Kohlenoxydgas, flüchtigen Kohlenstoff, Cyan oder irgend welche andere Gasart erfolgt. Nur wenn man die anfängliche Bildung von Cyaneisen annimmt <sup>1)</sup>, welches sich wieder in Kohlenstoffeisen zerlegt, während Stickstoff von Neuem in die Verbindung als Cyan eingeht, kann man sich wohl in Folge des Verlustes des Cyaneisens an Stickstoff einen analogen Vorgang denken, wie bei der Reduction eines Eisenoxyds. — Uebrigens ist die Wahrscheinlichkeit, dass in der That die Kohlunng durch Eindringen kohlender Gase in die Poren des Eisens, nicht aber durch Molekularbewegung stattfindet, sehr vermehrt durch die neueren Versuche besonders französischer Chemiker über die Durchdringlichkeit des Schmiedeeisens für Gase bei hoher Temperatur <sup>2)</sup>. Gerade wie nach den Experimenten von Deville, Troost und Cailletet Sauerstoff, Wasserstoff u. s. w. aus geschlossenen schmiedeeisernen Röhren durch die Wände beim starken Erhitzen entweichen, ebenso können auch die kohlenden Gase in das erhitzte Eisen eindringen.]

Kohlenstoff lässt sich durch Cementation ebenso aus Eisen im festen Zustande entfernen, als hineinbringen. Das ist lange in der Praxis bekannt. Wenn man z. B. Gusseisen in gepulverten Rotheisenstein packt und es zwei oder drei Tage lang auf helle Rothgluth erhitzt, so verliert es Kohlenstoff und erlangt einen gewissen Grad der Schmiedbarkeit, weshalb man solches verändertes Eisen auch schmiedbares Gusseisen (*malleable cast-iron*) nennt. In England werden verschiedene kleine Gegenstände aus Gusseisen, welches vorzüglich aus Rotheisenstein bei Holzkohlen er-

<sup>1)</sup> Kerl's Metall. III. 581. — <sup>2)</sup> Cailletet, Dingl. Journ. Bd. 172, S. 357.

ngt wird, in dieser Weise umgewandelt. Dr. W. A. Miller hat folgende Analysen des Metalls vor und nach dem Prozess veröffentlicht:

	Vorher:	Nachher:
pecifisches Gewicht . . . . .	7,684 . . . . .	7,718 . . . . .
	In 100 Theilen.	
Kohlenstoff { chemisch gebunden 2,217 mechanisch beigemengt 0,583 }	2,800 { 0,434 0,446 }	0,880
Silicium . . . . .	0,951 . . . . .	0,409
Aluminium . . . . .	Spur . . . . .	Spur
Schwefel . . . . .	0,015 . . . . .	0,000
Phosphor . . . . .	Spur . . . . .	Spur
Mangan . . . . .	0,502 . . . . .	—

Hieraus ergibt sich, dass ungefähr  $\frac{1}{5}$  des chemisch gebundenen Kohlenstoffs entfernt worden waren, während der mechanisch beigemengte Kohlenstoff, der Graphit, kaum an Menge abgenommen hatte.

Die Entfernung von mehr als der Hälfte Silicium scheint sehr merkwürdig und eigentlich unerklärlich. Die Genauigkeit der Analysen unterliegt nach Dr. Miller's eigenem Ausspruch nicht dem geringsten Zweifel. Jede Spur Schwefel, welcher doch wie bekannt hartnäckig am Eisen festhält, war fortgebracht worden, was man nicht hätte voraussetzen sollen. Kohlenstoff kann, wie das später eingehender erläutert werden wird, in rösserem oder geringerem Grad aus Gusseisen entfernt werden, wenn man dasselbe, in Form von dünnen Platten zur Rothgluth erhitzt, eine hinreichende Zeit der Luft aussetzt. Auf diese Thatsache ist denn auch in praktischer Prozess gegründet worden, die Glühstahlbereitung.

[Anm. des Bearb. Von letzterem und den zu seiner Bereitung verwendeten Rohmaterial sind von Gottlieb und Richter <sup>1)</sup> Analysen angefertigt worden, welche folgende Resultate hatten:

	Nach Gottlieb		Nach Richter			
	Roheisen	Glühstahl	Roheisen		Glühstahl	
Kohlenstoff. . . . .	3,34	0,8552	3,570	3,420	1,176	1,201
Silicium . . . . .	1,01	0,2562	0,130	0,110	0,002	0,008
Phosphor . . . . .	—	—	Spur	Spur	—	—
Schwefel . . . . .	—	—	0,009	0,008	0,001	0,001
Mangan . . . . .	—	—	0,610	0,580	0,188	0,210

Der Erfolg ist also derselbe wie bei dem Verfahren mit Rotheisentein, d. h. nicht nur Kohlenstoff, sondern auch Silicium und Schwefel, aber auch Mangan werden entfernt. Letzteres deutet wohl darauf hin, dass die Hitze genüge um eine leichtflüssige Schlacke auszusintern, und diesem Umstande dürfte vielleicht eben die Entfernung des Siliciums zuzuschreiben

<sup>1)</sup> Kerl, Handb. I, S. 725.

sein. Sollte Aehnliches nicht auch aus den Analysen von Miller für die Entkohlung mittelst Rotheisenstein geschlossen werden können?]

**Grösse des Kohlenstoffgehalts im Eisen.** — In den letzten Jahren hat man, in Folge der Fortschritte der analytischen Chemie, grosse Aufmerksamkeit auf die quantitative Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen verwandt; aber so viel werthvolle Ergänzungen auch unsere Kenntnisse diesen Gegenstandes erhalten hat, so bleibt noch ein grosses Feld für weitere Forschungen, ja es kann nicht geleugnet werden, dass selbst Punkte, die als erste Voraussetzungen bezeichnet werden müssen, noch ganz un- aufgeklärt sind. Unter den zahlreichen Gelehrten, welche sich mit diesem Studium befasst haben, stehen Karsten, der Deutsche, und Sefström, der Schwede, in erster Linie.

1846 hielt Karsten in der Akademie der Wissenschaften einen Vortrag über die „Carburete des Eisens“ <sup>1)</sup> aus dem hier das Wichtigste mitgetheilt wird.

Karsten nahm an, dass das Maximum von Kohle im Eisen 5,98 Proc. betrage. Aus früheren Untersuchungen glaubte er ein Carburet von unveränderlicher Zusammensetzung annehmen zu müssen, welches die Eigenschaften besitze, sich in bestimmten oder unbestimmten Verhältnissen mit dem Eisen zu verbinden und dass das Verhältniss dieses Carburets zum Eisen, über die Natur und die Eigenschaften des Eisens entscheide. Es wurde als Polycarburet bezeichnet. Aber 25 Jahre lang fortgesetzte Analysen führten nicht zu dem Resultate, ein Carburet darstellen oder ab- scheiden zu können, dessen bestimmte chemische Zusammensetzung als unzweifelhaft zu betrachten gewesen wäre . . . . . Das reine, von Kohle ganz befreite Eisen ist ein so weiches Metall, dass es der Abnutzung durch Reibung nur geringen Widerstand leistet und zu den meisten Anwendungen, die von dem Eisen gemacht werden, unbrauchbar sein würde. Durch die Verbindung mit Kohle innerhalb gewisser Grenzen wird die Festigkeit, folglich auch die Elasticität, Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit des Eisens erhöht. Die Zunahme an Härte macht sich vorzüglich dann in einem auffallenden Grade bemerklich, wenn das Metall nach vorangegan- gener starker Erhitzung plötzlich abgekühlt wird. Dies Verhalten des kohlehaltenden Eisens ist es, von welchem man den Unterscheidungsgrund zwischen Stahl und Stabeisen entnommen hat, indem man übereinge- kommen ist, alles Stabeisen, welches durch plötzliches Ablöschen an Härte zunimmt, Stahl zu nennen. Aus den Analysen von vielen Eisen- arten hat sich nun das Resultat ergeben, dass der Kohlegehalt des Eisens bis 0,2, ja selbst bis 0,25 Proc. steigen kann, ehe dasselbe durch Ablö- schen bedeutend härter wird. Je reiner das Eisen ist und je weniger fremdartige Beimengungen, besonders von Silicium, Schwefel und Phosphor,

<sup>1)</sup> Ueber die Carburete des Eisens, von Herrn Karsten. Geles. in d. Ak. . 5. November 1846.

be enthält, desto bedeutender kann der Kohlegehalt sein, ehe die Zunahme durch plötzliche Temperaturniedrigung bemerkbar wird. Im besten schwedischen Stabeisen, so wie bei dem Stabeisen, welches aus Deutschland aus Spath- und Braun-Eisenstein dargestellt wird, trägt der Kohlegehalt von 0,35 Proc. noch nicht zur Erlangung einer bedeutenden Härte des Eisens nach dem Ablöschen bei, indess ist der Grad der Härte doch so beträchtlich, dass dem Metall der Name des stahlartigen Eisens mit Recht zukommt. Von diesem harten und festen stahlartigen Eisen ist der Uebergang in Stahl so unmerklich, dass es notwendig ist, irgend ein empirisches Merkmal anzunehmen, an welchem man erkennen lässt, ob das Metall noch Stabeisen oder schon Stahl genannt werden soll. Erlangt das Eisen durch Aufnahme von Kohle nach dem Erhitzen den Grad der Härte, dass es am Feuerstein Funken giebt, so kann man auf den Namen Stahl Anspruch machen, und dieser Grad der Härte ist erreicht bei einem Kohlegehalt von 0,5 Proc. bei dem von fremden Beimischungen weniger freien, und bei einem Kohlegehalt von 0,65 Proc. dem von fremden Beimischungen fast völlig befreiten Stabeisen. . . . . Letzterem entspricht ein Kohlegehalt von 1,0 bis 1,5 Proc. demjenigen Verbindungsverhältniss, bei welchem der Stahl nach dem Härten die grösste Härte und zugleich die grösste Festigkeit besitzt. Bei noch erhöhtem Kohlegehalt erlangt der Stahl zwar eine grössere Härte, er verliert schon an Festigkeit, und die Schweissbarkeit wird so gedehnt, dass der Stahl, dessen Kohlegehalt bis 1,75 Proc. gestiegen ist, fast seine Schweissbarkeit verloren hat. Steigt der Gehalt an Kohle bis 1,8 Proc. so lässt er sich nur mit grosser Schwierigkeit noch unter dem Hammer bearbeiten und austrecken, obgleich er dann mit einer sehr hohen Härte noch einen beträchtlichen Grad von Festigkeit verbindet. Stahl, der 1,9 Proc. Kohle und darüber aufgenommen hat, ist nicht mehr schmiedbar in der Hitze, und mit einem Kohlegehalt von 2 Proc. scheint die Grenze zwischen Stahl und Roheisen erreicht zu sein, indem sich das Product im weichen Zustande, nämlich vor dem Erhitzen, in der Hitze nicht mehr austrecken lässt, ohne rissig zu werden und unter dem Hammer zu zerfallen.

So lange man Roheisen kennt, hat man die weisse und die dunkle Art unterschieden. Beide Körper sind in ihren physikalischen Eigenschaften zu sehr verschieden, als dass man den Unterschied in der Farbe, der Härte, in der Festigkeit und Sprödigkeit hätte übersehen können. Es kommt das ganz verschiedene Verhalten in der Schmelzhitze, indem das weisse Roheisen einen ungleich höheren Grad der Temperatur zum Schmelzen erfordert, als das weisse, und fast plötzlich aus dem starren in den dünnen Zustand übergeht, wogegen das weisse Roheisen bei geringeren Temperaturen zuerst eine weiche, dann eine breiartige Masse bildet, ehe der Zustand der Flüssigkeit eintritt. Früher glaubte man den Unterschied des ganz verschiedenen Verhaltens des weissen und des grauen Roh Eisens in dem grösseren Kohlegehalt des letzteren gefunden zu haben; jetzt

weiss man, dass jene Voraussetzung unrichtig war und dass die Eigenschaften des Roheisens nicht bloss von der Grösse des Kohlegehalts, sondern weit mehr noch von dem Verbindungszustande der Kohle mit dem Eisen abhängig sind. Das graue Roheisen lässt sich durch plötzliches Erstarren nach erfolgtem Schmelzen in weisses, das weisse durch hochgesteigerte Hitze nach dem Schmelzen und durch absichtlich verzögertes Erstarren in graues Roheisen umändern, ohne dass in dem einen oder anderen Fall das Mischungsverhältniss zwischen Eisen und Kohle verändert wird <sup>1)</sup> . . . . . Man weiss jetzt, dass das graue, weiche und in der gewöhnlichen Temperatur sogar geschmeidige Roheisen ein Gemenge von Stahl oder auch von stahlartigem Eisen mit Kohle, das weisse, harte und spröde Roheisen aber eine wirkliche chemische Verbindung des Eisens mit der ganzen Menge der im Roheisen befindlichen Kohle ist. Die Analogie zwischen dem grauen und dem weissen Roheisen einerseits und dem nicht gehärteten und gehärteten Stahl andererseits ist ganz unverkennbar, aber niemals hat man in dem langsam erstarrten, nicht gehärteten Stahl eine Spur von ungebundener Kohle gefunden. Selbst in dem Gussstahl, der 1,9 bis 2 Proc. Kohle enthält, und welcher sich wegen dieses hohen Kohlegehalts nicht mehr schmieden lässt, wird nach dem möglichst verzögerten Erstarren keine ungebundene Kohle aufgefunden. Erst wenn der Kohlegehalt des Eisenskarburets bis 2,25 oder bis 2,3 Proc. gestiegen ist, sondert sich die Kohle in dem langsam erstarrten Gemenge ab und giebt dadurch seine wahre Roheisennatur zu erkennen . . . Je mehr der Kohlegehalt des Roheisens von jenem Minimo bis zum Maximo von 5,93 Proc. <sup>2)</sup> zunimmt, desto lichter wird die Farbe und desto grösser die Härte der weissen Varietät.

#### Der Maximalgehalt von Kohlenstoff in reinem Eisen. —

Zur Bestimmung der Höhe des Gehalts an Kohlenstoff, welchen reines Eisen aufzunehmen fähig ist, sind in des Verfassers Laboratorium folgende Versuche von Dick angestellt worden:

Kohle wurde in Gestalt von Russ durch Verbrennung von Terpeninöl oder Kamphin dargestellt. Das Eisenoxyd wurde zum Theil durch Auflösung feinen Eisendrahts in Chlorwasserstoffsäure, Oxydation durch Salpetersäure und Fällung durch Ammoniak, folgendes Auswaschen u. s. w. erhalten, zum Theil durch Kochen von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Salpetersäure, Fällung durch Ammoniak u. s. w. Als Gefässe wurden Thontiegel angewandt, welche mit Kamphinkohle gefüttert waren.

1. Eine Mischung von Eisenoxyd (aus Eisenchlorid), und überschüssiger Kohle wurde heftig erhitzt. Mehrere Kugeln und ein Metallkönig wurden erhalten, an welchem letzteren eine sehr geringe

<sup>1)</sup> Dass dies nicht so allgemein wahr ist, als es Karsten annahm, wird weiter unten gezeigt werden. <sup>2)</sup> Dass hierzu der Mangangehalt wahrscheinlich beiträgt, ohne welchen ein so hoher Kohlegehalt im Eisen nicht existiren kann, wird ebenfalls weiter unten gezeigt werden.

ange-Schlacke anhaftete. Unter dem Hammer zersprang der König ne sich auszuplatten; sein Bruch war dunkelgrau und ziemlich gleichmässig, sein specifisches Gewicht 7,08, er konnte als ein sehr graphitisches Eisen bezeichnet werden. Zwei Eisenbestimmungen durch Titriren einer Lösung von doppelt-chromsaurem Kali ergaben:

Erste Bestimmung: Eisen in Proc. . . . .	95,73
Zweite       "       "       "       "       " . . . . .	95,87
Mittel . . . . .	95,80
Kohlenstoff in Proc., bestimmt durch den Verlust	4,20

2. Eine grössere Menge derselben Mischung wurde in gleicher Art und Weise erhitzt und ergab eine Menge kleiner Könige und Metallkügelchen. Die Könige erschienen auf dem Bruche nicht gleichförmig und einzelne Theile liessen sich leichter schneiden als andere. Das specifische Gewicht eines der Könige wurde zu 7,097 gefunden. Unter dem Hammer sprang derselbe sofort. In einem Theile erschien der Kohlenstoff in besseren Blättern als im anderen, übrigens aber war dies ganze Eisen sehr graphitisch. Vier Eisenbestimmungen durch Titriren mit einer Lösung von doppelt-chromsauren Kali zeigten folgende Resultate:

1. Bestimmung: Eisen in Proc. . . . .	96,75
2.       "       "       "       "       " . . . . .	97,42
3.       "       "       "       "       " . . . . .	96,40
4.       "       "       "       "       " . . . . .	96,03

Hieraus ergibt sich, dass das Metall in seiner Zusammensetzung recht gleichmässig war.

3. Eine Mischung von Eisenoxyd (aus schwefelsaurem Eisenoxydul) mit Kohle wurde in gleicher Weise erhitzt. Neben einem grösseren Könige wurden viele kleine Kügelchen erhalten. Man versuchte durch abermaliges Erhitzen des Tiegels die letzteren zu vereinigen, aber dies gelang nicht. Der grössere König wurde zerbrochen. Sein Bruch war ganz ungleich dem der Könige aus den vorher beschriebenen Versuchen; sein specifisches Gewicht zeigte sich = 6,968. Ein Stück davon, welches 55 Grains wog, wurde in Chlorwasserstoffsäure digerirt und der Graphit auf die übliche Weise gesammelt. Das Gewicht des letzteren veränderte sich nicht bei abermaligem Digeriren in starker Chlorwasserstoffsäure. Das Eisen wurde durch Titriren mit doppelt-chromsaurem Kali bestimmt; man fand:

Eisen in Proc. . . . .	95,66
Graphit       "       "       "       "       " . . . . .	4,56
	<hr/> 100,22

Von dem bei diesen Experimenten erzeugten Metall wurde eine besondere Probe analysirt, um zu sehen, ob sich ein klarer Beweis für die Gegen-

wart darin enthaltenen, chemisch gebundenen Kohlenstoffs finden liess. Es wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, wobei sich stinkendes Wasserstoffgas entwickelte. Der ausgewaschene Rückstand wurde mit einer Kalilösung gekocht, aber dieselbe färbte sich nicht im geringsten, noch erschien ein Niederschlag bei Neutralisation mittelst Chlorwasserstoffsäure; während doch, wenn Gusseisen, welches nur einen merklichen Gehalt an chemisch gebundenem Kohlenstoff hat, in dieser Weise behandelt wird, die Kalilösung sich braun färbt und braune Flocken kohligter Materie bei der Neutralisation mit Säuren niederfallen. Es erscheint daher sicher, dass wenn nicht aller, so doch beinahe aller Kohlenstoff, in dem reducirten Eisen der beschriebenen Experimente sich im Zustande des Graphits befand.

4. Die folgenden Experimente sind in des Verfassers Laboratorium von Hochstätter angestellt worden. Wasserfreies, künstlich dargestelltes Eisenoxyd, welches frei von Schwefel, aber nicht ganz frei von Kieselsäure war, wurde angewandt. 250 Grains desselben wurden innig mit einem beträchtlichen Ueberschuss an Holzkohle zusammengerieben. Die Mischung wurde in einem mit Kohle gefütterten Tiegel an zwei Tagen je 4 Stunden einer verhältnässig niedrigen Temperatur ausgesetzt. Ein wohl geschmolzener König resultirte 179 Grains an Gewicht, grau, matt und ziemlich feinkörnig im Bruche. Er enthielt 95,85 Proc. Eisen; der Kohlenstoff wurde nicht bestimmt. Graphit zeigte sich weder deutlich auf dem Bruche, noch fand er sich auf der Oberfläche des Königs. Das Wasserstoffgas, welches sich unter der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure entwickelte, hatte einen schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff.

5. 500 Grains desselben Eisenoxydes, welches zum vorigen Experiment gebraucht worden war, wurden mit 100 Grains Ceylonischen Graphits (welcher  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Proc. erdige Verunreinigungen enthielt) innig gemischt. Die Mischung wurde in einen Graphittiegel gethan und mit einer gut festgedrückten Decke von Graphit versehen. Der Tiegel ward bedeckt und 8 Stunden lang einer verhältnässig niedrigen Temperatur, wie beim vorigen Experiment, ausgesetzt, dann schnell abgekühlt. Auf dem Boden fand sich ein gut geschmolzener König von 347,5 Grains Gewicht. Auf der Oberfläche dieses Königs zeigten sich glänzende Schuppen von Graphit, welche sich aus dem Eisen ausgeschieden zu haben schienen. Der Bruch des Königs war dunkelgrau und zeigte kleine glänzende Schuppen von stark graphitischem Glanz. Das Metall enthielt 95,13 Proc. Eisen und 4,63 Proc. Graphit, welcher direct unter Anwendung aller Vorsichtsmaassregeln bestimmt wurde.

Nach Schafhäutl's Beobachtungen soll sich Graphit niemals in Schmelztiegeln gebildet haben bei Anwendung reinen Eisens und reinen Kohlenstoffs, es sei denn, dass das schwarze Oxyd auf der Oberfläche die Wände des Tiegels anzugreifen anfang <sup>1)</sup>. - Graphit hat sich nun aber ganz sicher bei den vorher beschriebenen Experimenten gebildet, bei denen

<sup>1)</sup> Phil. Mag. 15. S. 423. 1839.

Contact zwischen dem Eisenoxyd und den Tiegelwänden faktisch Kohlenfutter, welches frei von Kiesel war, verhindert wurde. Nitirten Aufsätze spricht Schafhäütl über die Bedingungen, wesentlich zur Bildung von Graphit beitragen; der Verfasser ist der Meinung, dass, ohne über die Beobachtungen und Experimente desselben zu sprechen, seine Schlussfolgerungen als ungenügend bezeichnet werden können, da die Schlüsse auf Voraussetzungen gegründet sind, die nicht zutreffend sind.

Die Experimente sind von Sefström angestellt worden<sup>1)</sup>: Eisenfabriger Eisen wurde in einen Kohlentiegel gethan, mit einer Decke aus saurem Kalk versehen und im Gebläseofen  $1\frac{1}{4}$  Stunden erhitzt. Ein gut geschmolzener Gusseisenkönig erhalten, dessen Bruch grau war. Das Eisen hatte um 4,34 Proc. an Gewicht zugenommen.

Stahl, welcher unter denselben Bedingungen erhitzt wurde, verhielt sich in dieselbe Art Gusseisen, bei einer Gewichtszunahme von 4,34 Proc. Bei einem dritten Versuche wurde Eisendraht auf Kalk mit Holzkohle bedeckt; derselbe schmolz vollkommen und nahm an Gewicht zu; der Bruch des Königs hatte ein ungewöhnliches Aussehen. Nach der Oberfläche zu zeigte er einen dünnen sammet-schwarzen Anflug, im Innern war er silberhell und zeigte flache, krystallinische Bruchflächen, welche so gross waren, dass sie sich fast quer durch den ganzen Draht reckten. Das Eisen war hart wie schwach gehärteter Stahl und verlor seine Schmiedbarkeit. Als das Experiment wiederholt wurde, erhielt man einen König, welcher an der Oberfläche dunkel und innen silberhell, aber dicht und durchaus nicht krystallinisch. Es zeigte sich ein Unterschied im Erfolge, wenn kaustischer statt kohlen-sauren Kalkes verwendet wurde.

**n, Mangan und Kohlenstoff.** Versuche von Dick ergaben folgende Resultate: Braunes Manganoxidoxydul ( $Mn_3O_4$ ) wurde durch Erhitzen reinem kohlen-sauren Manganoxidoxydul hergestellt. 12 Grains Eisen wurden mit 400 Grains Eisenoxyd und 92 Grains Kohle gegeben in einem mit reinem Kohlenstoff ausgefüllten Thontiegel erhitzt. Es wurden mehrere Könige erhalten, deren grösster zerlegt und analysirt worden ist; sein specifisches Gewicht war 7,60; er bestand aus Graphit, der nach der üblichen Behandlung gewogen wurde; das Eisen des letzteren änderte sich nicht, als man ihn nachher mit einer Lösung kaustischen Kali's kochte. Das Eisen wurde als basisch-salzig abgeschieden. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Eisen . . . . .	95,97 . . . . .	96,26
Mangan . . . . .	3,21 . . . . .	3,14
Graphit . . . . .	0,56 . . . . .	0,40
	<hr/>	<hr/>
	99,74	99,80.

1. f. techn. u. öconom. Chem. Erdmann, 10, p. 163. 1831.



Dies Resultat ist überraschend, da man wohl einen beträchtlichen Gehalt an chemisch gebundenem Kohlenstoff, auf Grund der Gegenwart von Mangan, hätte vermuthen sollen; indessen darf man aus diesem einzigen Experiment auch noch keinen allgemeinen Schluss ziehen. Es dürfte vielleicht der Temperaturgrad, bei welchem die Reduktion stattfindet, wesentlichen Einfluss auf das Resultat haben.

### Arten des Vorkommens von Kohlenstoff im Eisen. —

Es ist allgemein als feststehend angenommen, dass der Kohlenstoff in festem Eisen in zwei Zuständen, in einem Zustand chemischer Verbindung und in einem mechanischer Vertheilung durch die Masse, als Graphit bestehen kann. Gewöhnlich wendet man hierfür die Ausdrücke chemisch gebunden, kurzweg gebunden (*combined*) und mechanisch beigemengt, oder kurzweg beigemengt, oder auch graphitisch (*uncombined, graphitic*) an. Man nimmt meist an, dass sich der graphitische Kohlenstoff während des Festwerdens des geschmolzenen Eisens ausscheidet, grade wie Silicium sich im graphitähnlichen Zustande von Zink unter ähnlichen Bedingungen trennt. Wird graphitisches Eisen für sich geschmolzen, so steigt der graphitische Kohlenstoff vermöge seines geringeren specifischen Gewichts an die Oberfläche des flüssigen Metalls, aber verschwindet dann, indem er sich darin wieder auflöst. Enthält Eisen viel Graphit, so ist sein Bruch dunkelgrau, körnig oder schuppig-krystallinisch; man nennt es dann graues Eisen (*grey-iron*). Enthält das Eisen dagegen viel chemisch gebundenen Kohlenstoff, so ist sein Bruch mehr oder weniger weiss, körnig oder (oft sehr ausgebildet) krystallinisch; man nennt es dann weisses Eisen (*white-iron*). Das graue Eisen geht durch unmerkliche Uebergänge in weisses über und in bestimmten Stadien ist die graue und die weisse Art neben einander auf dem Bruche sichtbar; man nennt es dann halbirtes Eisen, im Englischen *mottled-iron*, im Französischen *fonte truitée*. Ist das graue Eisen vorherrschend, so nennt man es schwach, ist das weisse vorherrschend, stark halbirt. Von dem dunkelgrauesten oder sogenannten schwarzen Roheisen bis zum ganz weissen unterscheidet man in der Technik bestimmte, mit Nummern belegte Varietäten. Nr. 1 ist überall die graueste oder schwarze Art, Nr. 2 eine heller graue, gewöhnlich nur „graues Eisen“ genannte Sorte und Nr. 3 die hellste Sorte grauen Eisens, welche man in Deutschland als lichtgrau bezeichnet. Dann folgt Nr. 4, oder halbirtes Eisen, und schliesslich Nr. 5 das weisse <sup>1)</sup>. Wegen des

<sup>1)</sup> Der Verfasser führt an, dass man in England mit Nr. 1 das graueste Eisen, mit Nr. 2 u. s. f. lichtere Sorten bezeichne, bis mit Nr. 5 das halbirtes Eisen beginne und Nr. 8 als weisses Eisen schliesse. Dies ist nur für einige Werke in Staffordshire richtig und auch dort nur bezüglich der Eintheilung in der eigenen Verwaltung. Für den Handel wird für ganz England nur graues Eisen Nr. 1 bis 3, halbirtes und weisses unterschieden. Graues Eisen Nr. 2 gelangt wenigstens am wenigsten ins Ausland, sondern dient meist nur zum eigenen Bedarf. Deutschland ist die Eintheilung des grauen Eisens in Nr. 1, 2 und 3 im

es nennt man die grauen Sorten auch Giesserei-Roheisen (*foundry-pig, le moulage*), die weisse Frischerei - Roheisen (*forge-pig, fonte d'affinage*).

Man darf übrigens nicht vergessen, dass diese Bezeichnungen sich nur auf kohlenstoffreiches Eisen, d. h. Roh- oder Gusseisen, beziehen. Roheisen, in welchem weisses Eisen, d. h. Eisen mit chemisch gebundenem Kohlenstoff, nicht mit dem Auge zu erkennen ist, kann dennoch erheblichen Kohlenstoff in sehr beträchtlicher Menge enthalten, und es kann weisses Eisen eine nicht unbedeutende Menge graphitischen Kohlenstoffs enthalten, ohne dass man denselben mit dem Auge wahrnehmen kann. Ja es ist schliesslich zweifelhaft, ob nicht selbst das dunkelste Eisen einigen gebundenen Kohlenstoff enthält, während freilich weisses Eisen vollständig frei von Graphit sein kann.

Die Art der Existenz des Kohlenstoffs im Eisen ist zum grossen Theile von den Bedingungen des Erstarrens nach vorhergegangener vollkommener Schmelzung abhängig und von der Temperatur, bei welcher jene Schmelzung ausgeführt worden war. Schleuniges Erstarren begünstigt das Zurückhalten von Kohlenstoff in gebundenem Zustande, und das giebt die Hand an, entschieden graues Eisen in vollkommen weisses zu verwandeln. Giesst man flüssiges graues Gusseisen in eine kalte Form von Metall, wodurch eine so plötzliche Abkühlung hervorgebracht wird, als irgend möglich, so wird das Aeusserere des erstarrten Eisens, wo die direkte Berührung mit der Form gekommen ist, im Zustande von weissem Eisen erhalten werden, während das Innere im Zustande grauen verblieben ist. Dieser Grundsatz wird in der Technik häufig verwendet bei dem Prozess, welchen man unter dem Namen Hartguss (*case-hardening*) versteht. Man wendet ihn dann an, wenn man eine sehr glatte Oberfläche auf einem im übrigen weichen Eisenkörper herstellen will. Man taucht weisses Eisen im Verhältniss zu grauem Eisen auszeichnet hart. Jedoch kann nicht alles graue Eisen auf diese Weise in weisses verwandelt werden, wie die Resultate der folgenden Experimente zeigen. Einen Theil des Roheisens aus einem S. H. Blackwell gehörigen, in dem dortigen Hohofen liess man über eine kalte gusseiserne Platte gossen, einen andern Theil behandelte man ebenso, goss aber sofort kaltes Wasser darüber, einen dritten Theil von demselben Abstich liess man in eine Vertiefung fliessen und dort unter einer grossen Menge heisser Asche langsam abkühlen. Die beiden ersten Proben waren  $\frac{5}{8}$  Zoll feinkörnig im Bruche, entschieden grau und ohne Anzeichen von weissem Eisen. Die letzte Probe war grau und grob-krystallinisch.

Die Art der Existenz des Kohlenstoffs ist übrigens in gewissem Grade durch die Verhältnisse bedingt, unter welchen das feste Metall erstarrt und abgekühlt wird, und zwar bei Temperaturen, welche weit unter

bei Weitem noch nicht so eingebürgert und man unterscheidet daher gewöhnlich nur graues, halbirtes und weisses Roheisen bei den Preisnotirungen. (des Bearb.)

dem Schmelzpunkte liegen. So hat man gefunden, dass Stahl im gehärteten Zustande keinen merklichen Rückstand von Graphit giebt, wenn man ihn in Säuren löst, und dass, im Gegensatz, derselbe Stahl im weichen Zustande eine beträchtliche Menge Graphit zurücklässt. Professor Abel in Woolwich hat hierüber vor einigen Jahren Experimente angestellt und gefunden, dass gehärteter Stahldraht sich in Chlorwasserstoffsäure ohne Rückstand löste, während derselbe Stahl im weichen Zustande, ebenso behandelt, einen dunkeln, flockigen, kohligen Rückstand liess. Noch neuere Versuche mit Rücksicht auf diesen Gegenstand sind von Caron<sup>1)</sup> angestellt worden. Er fand, dass Stahl in den drei Zuständen: als Cementstahl, sowie er aus den Cementirkästen kommt (Blasenstahl, *blister-steel*), ferner als andauernd gehämmerter (*tilted-steel*) und endlich als gehärteter Stahl, auf 100 Theile gelösten Metalls beziehungsweise die folgenden Procentmengen ungelösten Rückstandes lieferte:

1,624 (A), 1,243 (B) und 0,240 (C).

Diese Rückstände wurden analysirt und ergaben folgende Resultate:

	A.	B.	C.
Kohlenstoff . . . .	0,825 . . .	0,560	Spuren
Eisen . . . . .	0,557 . . .	0,445	Spuren
Kieselerde . . . . .	0,242 . . .	0,238	0,240
	<hr/> 1,624 . . .	<hr/> 1,243	<hr/> 0,240.

Es ist auffällig, dass die Operation des Hämmerns für sich eine Veränderung in der Art des Vorkommens von Kohlenstoff im Stahl herbeiführen sollte, aber Caron fand, dass unter sonst gleichen Verhältnissen gewalzter Stahl eine grössere Menge kohligen Rückstandes liess, als gehämmerter Stahl. Das, meint Caron, stimmt auch mit der praktischen Erfahrung überein, dass die Wirkung der Walzen auf die Verbesserung der Stahlqualität weit schwächer ist, als die des Hammers. Er erklärt die Analogie des Hämmerns und Härtens bezüglich ihrer Wirkung dadurch, dass, wenn man ein Stahlstück rasch abkühlt, das Metall in der That einer fast augenblicklichen Compression unterzogen wird, welche ähnlich der durch den Schlag eines Hammers hervorgebrachten ist. Durch eine ähnliche Reihe von Experimenten und Analysen verschaffte sich Caron die fernere Gewissheit, dass die Einflüsse der Hitze entgegengesetzt denen wären, welche Hämmern und Härten bewirkten. So zeigte gehärteter Stahl, nachdem er in Perioden von wenigen Stunden bis zu mehreren Tagen erhitzt worden war, bei der Lösung in Säuren Gehalte an freiem Kohlenstoff, welche der Dauer und Intensität des vorhergehenden Erhitzens proportional waren, während der so weich gemachte Stahl seine ursprünglichen Eigenschaften in chemischer Beziehung hinsichtlich seines Verhaltens gegen Säuren nur durch Hämmern und Härten wiedererhielt. Daure übrigens der Prozess der Erhitzung so lange als er wolle,

<sup>1)</sup> Comptes Rend. 56, p. 43, Jan. 1863.

Kohlenstoff bleibt stets in chemisch gebundenem Zustande zurück. Man überzeugte sich hiervon nach einer Erhitzung während 15 Tage ebenso vieler Nächte.

Deville<sup>1)</sup> tritt dieser Ansicht entgegen, indem er annimmt, was ihm schon Jullien<sup>2)</sup> behauptete, dass aus kohlenstoffhaltigem gelbem Eisen bei langsamerem Erkalten beide Körper für sich ausfällten, der Kohlenstoff als in Säuren unlöslicher Graphit, während Häerten oder beim raschen Erkalten der Kohlenstoff in den amorphen Zustand übergehe, diese Eigenschaft der gemeinschaftlichen Verbindung mit dem Eisen in Säuren löslich werde. Beim Anheizen (Erhitzen) bilde sich wieder krystallinischer Kohlenstoff.

Es sind noch die Beweise für das Vorhandensein von Kohlenstoff im chemisch gebundenen Zustande im Eisen zu beleuchten.

Spiegeleisen (englisch seit der Ausstellung von 1862 allgemein *spiegleen*, selten noch mit dem früheren Ausdrucke *specular cast-iron* benannt) hat sein Name andeutet, grob krystallinisch, seine Bruchflächen zeigen glatte, spiegelähnliche Spaltungsflächen. Es kommt nicht selten in Form von sich einander kreuzenden, blätterförmigen, wie auch stärkeren Linien allen vor, aber das System, zu welchem sie gehören, ist bisher noch nicht bestimmt worden, und es ist wahrscheinlich, dass diejenige Ansicht der Metallurgen und Krystallographen die richtige ist, wonach die Spiegeleisen Individuen keine vollendeten Krystalle, sondern nur Krystallfragmente seien<sup>3)</sup>.

Es sind zahlreiche Analysen von Spiegeleisen veröffentlicht worden, nach denen der Kohlenstoffgehalt desselben ungefähr 5 Proc. beträgt und ganz oder grösstentheils in chemisch gebundenem Zustande befindet. Dies entspricht der Formel  $\text{Fe}_4\text{C}$ , welcher als berechneter Gehalt an Eisen 4,75 Proc., an Kohlenstoff 5,08 Proc. zukommen. Hieraus wird geschlossen, dass diese Art des Roheisens eine bestimmte chemische Verbindung sei. Man muss aber angeführt werden, dass in allen Analysen von Spiegeleisen, welche dem Verfasser bekannt sind, sich ein Mangangehalt vorfindet, der selten unter 4 Proc. sinkt, oft weit darüber steigt. Obwohl nun Eisen und Mangan in chemischer Beziehung sehr nahe stehen, so kann doch die Formel  $\text{Fe}_4\text{C}$  nicht eher mit Recht annehmen, ehe nicht die Gegenwart von Mangan als unwesentlich nachgewiesen ist. Es stellt sich natürlich die Frage in erster Reihe: Gibt es zuverlässige Analysen von Spiegeleisen, welche der genannten Formel entsprechen, ohne Mangan aufzuweisen? Der Verfasser hat vergeblich nach solchen gesucht. Jede Probe charakteristischen Spiegeleisens, welche er selbst analysirte, enthielt eine beträchtliche Menge Mangan. Uebrigens darf in dieser Beziehung die Citate metallurgischer Werke nicht ohne Rücksicht aufgenommen. So sind in Kerl's Handbuch der metallurgischen

<sup>1)</sup> Dingl. Journ. Bd. 168. S. 174. — <sup>2)</sup> Jullien, Eisenhüttenkunde. — <sup>3)</sup> Metall. III. S. 8. Vergl. auch Rammelsb. Metall. 1865. S. 91.

Hüttenkunde <sup>1)</sup> Spiegeleisen-Analysen tabellarisch zusammengestellt und befindet sich hierunter eine <sup>2)</sup> von Karsten, in welcher der Gehalt an chemisch gebundenem Kohlenstoff zu 5,11 angegeben ist <sup>3)</sup>, aber kein Mangan; wenn man indessen Karsten's eigene Angaben nachschlägt, findet man ausdrücklich angeführt, dass auf Mangan nicht geprüft worden ist <sup>4)</sup>. Ein anderes manganfreies Spiegeleisen ist nach Kerl's Tabelle das von Alais, analysirt von Schafhäütl; es enthält zwar 5,80 Proc. Kohlenstoff im gebundenen Zustande, aber ausserdem 0,65 Proc. Schwefel, 1,86 Proc. Silicium, 0,11 Proc. Aluminium und 4,05 Proc. Arsenik, kann also doch keineswegs eine Rechtfertigung für Aufstellung der Formel  $\text{Fe}_4\text{C}$  abgeben. Das Spiegeleisen, welches Schafhäütl in seinem Aufsätze über Stahl als Typus für diese Art Roheisen aufstellt, hatte nach seiner Analyse <sup>5)</sup>:

Eisen . . . . .	88,961
Kohlenstoff . . . . .	5,440
Mangan . . . . .	4,003
Silicium . . . . .	0,179
Stickstoff . . . . .	1,200
Kupfer . . . . .	0,166
Zinn . . . . .	0,116
	<hr/>
	100,065.

Ferner befinden sich in der citirten Zusammenstellung zwei Analysen von Buchner ohne Mangan. Schlägt man aber auch hierfür die Quellen <sup>6)</sup> nach, so sieht man, dass Buchner nur den Kohlenstoff- und Siliciumgehalt bestimmt hat, ja dass er grade wegen des verhältnissmässig niedrigen Kohlenstoffgehalts an der Zusammensetzung nach der Formel  $\text{Fe}_4\text{C}$  zweifelt und annimmt, Spiegeleisen sei eine Verbindung eines noch unbekannten Kohleneisens mit reinem Eisen. Die einzige Analyse, welche auf Vollständigkeit Anspruch macht, ohne Mangan nachzuweisen, ist die eines nach Lang und Frei's Methode aus Frischschlacken hergestellten angeblichen Spiegeleisens <sup>7)</sup>, welches wahrscheinlich in Missling hergestellt wurde. Jedenfalls bedarf sie erst noch einer Bestätigung. Es sollen in diesem Spiegeleisen enthalten gewesen sein:

<sup>1)</sup> Bd. I, S. 769. 1861. — <sup>2)</sup> Nicht drei, wie Percy nach der ersten Auflage des genannten Werkes irrthümlich citirt, denn Nr. 9. und 10 der Analysen beziehen sich nicht auf wahres Spiegeleisen. Ueberhaupt gereicht es nicht dem Autor zum Vorwurf, durch Negationsstriche angedeutet zu haben, sowohl dass ein Stoff nicht vorhanden, als auch dass nach ihm nicht gesucht sei, sondern nur denjenigen, die, ohne die Quellen zu studiren hierauf Schlüsse gründen. (Anm. d. Bearb.) — <sup>3)</sup> Nr. 4 der Tabelle loco cit. — <sup>4)</sup> Eisenhüttenkunde I. S. 592. 1841. — <sup>5)</sup> Chemical Gazette, 14, p. 280. 1856. — <sup>6)</sup> Polyt. Centralbl. 1858. S. 61. — <sup>7)</sup> Dingl. Journ. 163 S. 116.

Eisen . . . . .	94,03
Kohlenstoff (chemisch gebunden) . .	5,14
Silicium . . . . .	0,40
Phosphor . . . . .	0,32
Schwefel . . . . .	Spur
Mangan . . . . .	0,00.

Gurlt sagt in einer Arbeit über die Verbindungen von Kohlenstoff und Eisen, dass man Spiegeleisen von einer Zusammensetzung, die der Formel  $\text{Fe}_4\text{C}$  entspricht, selten im Zustande absoluter Reinheit finde <sup>1)</sup>, giebt aber nicht an, ob er es jemals absolut rein gesehen habe, und daher darf man wohl annehmen, dass dies nicht der Fall ist.

Vor vielen Jahren schon kam Bromeis zu dem Schlusse, dass andere Stoffe als der Kohlenstoff wohl die krystallisationsähnliche Beschaffenheit des Spiegeleisens bedingen möchten, und dass ein solcher Stoff nur in dem Mangan zu finden sei, dessen Gehalt stets sehr hoch, bei einigen von ihm analysirten Stücken sogar auf 7 Proc. gefunden war <sup>2)</sup>. Eine schöne Probe deutschen Spiegeleisens analysirte Tookey in des Verfassers Laboratorium und fand darin 11,12 Proc. Mangan und 4,77 Proc. Kohlenstoff. H. Henry fand 11,50 Proc. Mangan in einem aus Franklinit in den Vereinigten Staaten erzeugten Spiegeleisen und dabei 6,90 Proc. Kohlenstoff, Fresenius in einem zu Lohe aus Spatheisenstein erblasenen 10,707 Proc. Mangan und 4,323 Proc. Kohlenstoff, Richter in einem Kärnthischen Eisenerz (Auerburg) 7,578 Proc. Mangan, aber auch 1,902 Proc. Silicium, und in einem böhmischen (Theresienthal) 22,183 Proc. Mangan neben 2,732 Proc. Silicium, aber nur 2,311 Proc. Kohlenstoff; das letztere wurde nicht am Magnet gezogen und fällte nicht metallisches Kupfer aus einer neutralen Lösung des Chlorids ( $\text{Cu Cl}$ ), sondern reducirte es nur zu Kupferchlorür ( $\text{Cu}_2\text{Cl}$ ), welches niederfiel <sup>3)</sup>.

Alle die angegebenen Thatsachen sprechen gegen die Existenz einer festen Verbindung von der Formel  $\text{Fe}_4\text{C}$ , dagegen für eine solche von der Formel  $(\text{Fe}, \text{Mn})_4\text{C}$  oder einer ihr nahekommenden Zusammensetzung, da die Aequivalente des Eisens und Mangans sich in runden Zahlen wie 20:1 verhalten. Das Beiwort fest ist absichtlich gebraucht, denn es ist leicht glaublich, dass im flüssigen Zustande eine Verbindung bestehen kann, die nahezu oder ganz der Formel  $\text{Fe}_4\text{C}$  entspricht. So scheidet sich bei dem Stein, welcher beim englischen Kupferstattenprozess fällt und Blaustein (*blue metal*) genannt wird, beim Erhitzen metallisches Kupfer aus, welches aller Wahrscheinlichkeit nach chemischer Verbindung bestand, als der Stein noch flüssig war. Ebenso findet eine chemische Verbindung Statt, wenn man Jod auf Eisenfeilähne wirft, welche schnell zur Rothgluth in einem Porzellantiegel er-

<sup>1)</sup> Technologische Encyclopädie. Prechtl. 15, p. 364. Stuttgart 1847. — <sup>2)</sup> Ann. Chemie u. Pharm. 43, p. 246. — <sup>3)</sup> Berg- u. Hüttenmännisches Jahrbuch. G. Ber. 11, p. 295. Wien 1862.

welche genügend war, um mit Leichtigkeit Schmiedeeisen zu schmelzen, irgend eine Ausscheidung von Graphit oder eine merkliche Aenderung in den äusseren Charakteren des Metalls stattfand. Gurlt behauptet, dass es aus Erfahrung bekannt sei, dass man weisses Eisen in graues überführen und eine Ausscheidung von Kohlenstoff in Form von Graphit veranlassen könne, wenn man es einem hohen Hitzegrad, der weit über dem zu seiner Schmelzung nothwendigen liegt, aussetzt; so könne man selbst Spiegeleisen in graues Eisen umwandeln <sup>1)</sup>. Aber der Verfasser ist sicher, dass bei seinem oben beschriebenen Experiment das Spiegeleisen weit über seinen Schmelzpunkt erhitzt worden war, ohne doch grau zu werden.

Wenn man annimmt, dass der Kohlenstoff im geschmolzenen Eisen in den zwei allotropischen Zuständen als amorpher und graphitischer besteht, so wirft sich natürlich die Frage auf, ob der graphitische wieder zu amorphem werden kann, während wir wissen, dass der letztere in den ersteren durch Einwirkung intensiver Hitze übergehen kann. Diese Frage dürfte wahrscheinlich entschieden werden können, wenn man Mischungen reinen Eisens und reinen Graphits verschiedenen Temperaturgraden aussetzt.

Berthier glaubte ein bestimmtes Kohleneisen von der Formel  $\text{FeC}$  gefunden zu haben und führte hierfür folgenden praktischen Beweis an <sup>2)</sup>:

Gussstahl in Stücken von 2 bis 3 Centimeter Länge wurde in Wasser, welches mit Brom oder Jod in nicht hinreichender Menge, um alles Eisen zu lösen, gemischt war, digerirt und die Flüssigkeit abgegossen. Nach Verlauf von mehreren Tagen, als Brom und Jod fast gesättigt waren, hatten die Stahlstücke, welche auf dem Boden des Gefässes gefunden wurden, ihre Form und ihr anfängliches Aussehen beibehalten und schienen gar nicht verändert worden zu sein, und doch bemerkte man bald, dass sie stark angegriffen waren. Sie hatten in der That einen gewissen Zusammenhang behalten, aber zerbrachen zwischen den Fingern wie Holzkohlen; sie waren dicht, feinkörnig im Bruche wie Stahl und zeigten eine schwach metallische schwarz-graue Farbe; sie gaben einen Strich auf Papier wie Graphit und hätten als Bleistifte benutzt werden können; schabte man diese Stücke mit einem Federmesser, so blieb ein fester Theil von Nadelform zurück, welcher den Kern bildete und unangegriffener Stahl war. Behandelte man den angegriffenen Theil wieder mit Brom oder Jod, so wurde er in reinen Kohlenstoff verwandelt, indem sich das Eisen löste: daher war es Kohleneisen. Eine Analyse zeigte, dass dies Kohleneisen genau aus einem Atom jedes der Elemente bestand, d. h. aus 81,7 Proc. Eisen und 18,3 Proc. Kohlenstoff. Es war magnetisch und wurde vollständig von Brom, Jod und Chlorwasserstoffsäure angegriffen, aber nur für sich allein, in Contact mit Eisen wurde zuerst das letztere gelöst. Wenn — sagt Berthier — Stahlstücke mit Brom oder Jod behandelt werden, so werden sie allmählig

<sup>1)</sup> Chemical Gazette, 14, p. 234. 1856. — <sup>2)</sup> Ann. d. Mines, 3. s. 3. p. 229.

von der Oberfläche nach dem Innern in Folge von Cementation zu Kohleneisen umgewandelt, welches der Formel  $\text{FeC}$  entspricht; so lange, als noch unveränderter Stahl im Centrum verbleibt, ist das Kohleneisen, welches den Stahlkern umhüllt, homogen und enthält nicht weniger als ein Atom Eisen auf ein Atom Kohlenstoff, selbst nicht an der Oberfläche; aber sobald die letzten Spuren Stahl zerstört sind, giebt das Kohleneisen der Einwirkung des Broms oder Jods nach und, ist hinlänglich viel von dem Lösungsmittel vorhanden, den ganzen Gehalt an Eisen ab, so dass nur reiner Kohlenstoff zurückbleibt.

Es scheint nicht, dass Berthier's Schlüsse jemals durch Wiederholungen bestätigt worden sind, und man sollte nie eine einzelne derartige Beobachtung für genügend erachten. Die Thatsache, dass der unlösliche Rückstand nach der Formel  $\text{FeC}$  zusammengesetzt war, mag reiner Zufall gewesen sein; auch ist nicht nachgewiesen worden, dass der Rückstand in jedem Theile der Masse genau dieselbe Zusammensetzung gehabt habe; aber selbst wenn dies geschehen wäre, so würde daraus noch gar nicht als Nothwendigkeit folgen, dass das Einfachkohleneisen vorher schon im Stahl existirte. Caron hat sich vergeblich bemüht, dies Kohleneisen Berthier's durch die lösende Einwirkung von Brom oder Jod auf Stahl zu erhalten; jedesmal variirte das vorgebliche Einfachkohleneisen in seiner Zusammensetzung, nicht nur nach der Art des angewendeten Stahls und der Natur der benutzten Lösungsmittel, sondern auch nach Form und Grösse der Stahlstücke, mit welchen das Experiment vorgenommen wurde. Hieraus schloss Caron, dass Berthier's Einfachkohleneisen wahrscheinlich nur eine Mischung von Kohlenstoff und Metall war, in welcher das letztere nur mechanisch vor der Lösung durch den Kohlenstoff geschützt wurde<sup>1)</sup>.

Berzelius nahm die Existenz von Kohleneisen an, die den Formeln  $\text{Fe}_2\text{C}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{C}_2$ <sup>2)</sup> entsprechen. Die Methode, welche er als die beste zur Darstellung der ersten Art im reinen Zustande empfahl, besteht in der Destillation von Ammoniumeisencyanid in einer Retorte. Zuerst gehen Cyanammonium und Wasser über, dann entwickelt sich Stickstoff. Wenn gegen das Ende der Operation das Kohleneisen, welches zurückbleibt, zur Rothgluth erhitzt wird, so entzündet es sich und scheint für einen Augenblick zu brennen als wie in Sauerstoffgas; aber diese Erscheinung verschwindet schnell. Sollte sich ein Theil des Eisencyanids der Zersetzung entzogen haben, so wird es bei dieser starken Temperatursteigerung zersetzt, während Stickstoff sich mit Heftigkeit entwickelt. Nach Berzelius hat diese Lichterscheinung die grösste Analogie mit der, welche man beobachtet, wenn man Eisenoxydhydrat erhitzt, und rührt von

<sup>1)</sup> Comptes Rend. 56, p. 44, Jan. 1863. — <sup>2)</sup> Tr. 2. S. 692. 1846. Man vergl. auch die Ausgabe von 1831. 3. S. 270. In der neueren Ausgabe ist ein Fehler, in der älteren nicht vorhandener Druckfehler, nämlich das hier beschriebene sei comme du gaz oxygène, statt comme dans du gaz oxygène.



der Thatsache her, dass das Kohleneisen aus einer isomeren Modification in eine andere übergeht. Das so erhaltene Kohleneisen wird als ein unzusammenhängendes schwarzes Pulver beschrieben, welches bei geringer Erhitzung sich entzündet und wie Zunder verbrennt, unter Zurücklassung von einem gleichen Gewicht Eisenoxyd. Das Kohleneisen von der Formel  $\text{Fe}_2\text{C}_3$  wird erhalten, wenn man reines Berlinerblau in derselben Weise erhitzt; Wasser, etwas Ammoniumcyanid und viel kohlen-saures Ammoniak gehen über und es bleibt in der Retorte Kohleneisen zurück, welches dieselbe Lichterscheinung giebt, wie das oben beschriebene. Liebig und Gerhardt <sup>1)</sup> haben diese Rückstände als Verbindungen von Kohlenstoff und Eisen angenommen, aber Andere glauben, dass es nur Mischungen von Kohlenstoff mit schwach gekohltem Eisen seien. Robiquet ist dieser Meinung und bringt zur Unterstützung derselben die eben nicht sehr viel beweisenden Thatsachen vor, dass die Rückstände sehr magnetisch seien, leicht in feuchter Luft rosteten und dass Säuren leicht aus ihnen das Eisen auszögen <sup>2)</sup>.

Die Lichterscheinung verdient wohl Aufmerksamkeit; vielleicht spielt Stickstoff hierbei eine wichtige Rolle, grade wie nach Wöhler Titan in diesem Gas mit beträchtlichem Aufglühen brennt. Jedenfalls erfordern diese Kohleneisen ebenso weitere Forschungen, als sie es verdienen, und hier wäre der Ort, nach Stickstoff besonders darin zu suchen.

Früher wurde aus Karsten's Versuchen über die Wirkung von Säuren auf gewisse kohlenstoffhaltige Eisenarten geschlossen, dass in dem unlöslichen Rückstande ein bestimmtes Kohleneisen von einer der Formel  $\text{FeC}_3$  entsprechenden Zusammensetzung existire, und diese Verbindung ist oft in chemischen und metallurgischen Werken beschrieben worden <sup>3)</sup>.

In dem bereits erwähnten Aufsätze Karsten's, welcher 1846, d. h. fünf Jahre nach der dritten <sup>4)</sup> und letzten Auflage seiner Eisenhüttenkunde, veröffentlicht wurde, nahm der Autor an, dass es keinen hinreichenden Beweis für die Existenz eines solchen Kohleneisens gebe. Bromeis giebt an, dass es ihm nie gelungen sei, eine bestimmte Verbindung von Kohlenstoff und Eisen in Folge der Lösung durch Säuren zu erhalten. So ist für diesen Gegenstand kein weiterer Beweis geliefert worden und man darf das fragliche Kohleneisen nicht mehr als bestehend annehmen. Aber selbst wenn seine Existenz nachgewiesen würde, so folgte daraus ebenso wenig, wie für Berthier's Einfach-Kohleneisen, dass diese Verbindung schon vorher im Eisen existirte.

Gurlt nimmt die Existenz des reinen Viertel-Kohleneisens ( $\text{Fe}_4\text{C}$ ) als bewiesen an und behauptet, dass es auch noch ein Achtel-Kohleneisen ( $\text{Fe}_8\text{C}$ ) gebe, welches er zuerst entdeckt habe <sup>5)</sup>. Es unterscheidet sich,

<sup>1)</sup> *Traité de Chim. Organ.* I. S. 157. 1840 und *Traité de Chim. Organ.* I, t. 326. 1853. — <sup>2)</sup> Berthier, T. 2, p. 209. — <sup>3)</sup> Vid. Gmelin's Handb. 5, p. 203.

— <sup>4)</sup> Nicht zweiten, wie der Verfasser annimmt. — <sup>5)</sup> *Chemical Gazette*, 14, p. 230 et seq. 1836.

sagt er, vom Viertel-Kohleneisen nicht nur durch seine chemische Zusammensetzung, sondern auch sehr deutlich durch seine Krystallform und andere physikalische Eigenschaften. Es gehört zum regulären System und kommt fast stets in mit einander verwachsenen octaëdrischen Gruppen mit nicht sehr gut ausgeprägten Flächen, aber gelegentlich ganz scharfen Winkeln vor. Er analysirte ein Stück solchen krystallisirten Gusseisens von Gleiwitz in Oberschlesien, aus dem Innern eines gusseisernen Geschützes, und fand folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff (chemisch gebunden) . . . .	2,46
Graphit . . . . .	2,84
Silicium . . . . .	0,26
Eisen . . . . .	94,20
Schwefel und Phosphor . . . . .	Spur
	<hr/> 99,76.

Er nimmt an, dass ein kleiner Theil des chemisch gebundenen Kohlenstoffs durch Silicium ersetzt sei, und drückt das, was er die rationale Zusammensetzung dieses Metalls nennt, durch folgende Formeln aus:

$\text{Fe}_x\text{C}$ . . . . .	94,008
$\text{Fe}_x\text{Si}$ . . . . .	2,920
Graphit . . . . .	2,840
	<hr/> 99,768.

In ersterem, meint er, verhalte sich der Kohlenstoff zum Eisen wie 1:37,3 und in letzterem das Silicium zum Eisen wie 1:10,0, was nahezu mit der berechneten Zusammensetzung stimme, und da das Achtel-Kohleneisen so sehr vorwiege, könne man es mit Recht als solches beschreiben. Er giebt diesem angeblichen Achtel-Kohleneisen folgende Charaktere: Specifisches Gewicht 7,15; Farbe eisengrau; viel weniger hart und spröde als das Viertel-Kohleneisen, da es den Eindruck des Hammers behält, wenn es geschlagen wird; schwerer schmelzbar als das Viertel-Kohleneisen. Man findet es häufig in Hohlräumen grosser Gussstücke von grauem Eisen, wie Walzen und Kanonenläufen. Die Krystalle treten gewöhnlich in Pyramiden bis zu 2 Linien Dicke auf und sind oft sehr schön irisirend; aber dieselben sind nicht zu verwechseln mit solchen von weichen schmiedbarem Eisen, welche zuweilen während des Fein- und Puddelprozesses erzeugt werden, da diese keinen Kohlenstoff enthalten und so frei von fremden Bestandtheilen sind, dass sie als fast chemisch reines Eisen betrachtet werden können.

Das ist nach Gurlt der Beweis, welcher genügt, um die Existenz von Achtel-Kohleneisen zu beweisen. Nun wissen wir, dass Eisen im regulären System krystallisirt, und wir wissen ferner, dass ein Körper bedeutende Mengen fremder Bestandtheile enthalten kann und doch zuweilen mit grosser Schärfe in dem ihm an und für sich eigenthümlichen System krystallisirt. Wo ist denn nun der Beweis, dass die Krystalle

an dem vorgeblichen Achtel-Kohleneisen etwas Anderes waren, als einfache Eisenkrystalle, imprägnirt mit Graphit und einem Kohleneisen, welches dann sicherlich nicht Achtel-Kohleneisen war? Hiergegen ist nichts geführt worden, und ehe nicht der Gegenbeweis geliefert wird, darf man wohl mit Recht die Annahme eines Achtel-Kohleneisens ablehnen, man mag übrigens zu behaupten, dass die Existenz einer solchen Verbindung überhaupt unmöglich, ja selbst unwahrscheinlich ist. Es fand B. v. Carnall Octaëder in einem Blasenraum im Ringe eines aus feinstem halbirtem Eisen gegossenen Rades, und nahm an, dass sie die Zusammensetzung des sie umgebenden Metalls haben <sup>1)</sup>. Hausmann giebt an, dass er in gewöhnlichem weissen Eisen (nicht Spiegeleisen), welches lange einer hohen Temperatur ausgesetzt gewesen sei, Krystalle gefunden habe, die genau denen gleichen, die in grauem Eisen auftreten. Das Metall, nachdem es einer hohen Temperatur ausgesetzt gewesen war, zeigte genau denselben grobblättrigen Bruch, mit dreiseitigen rechteckigen Blättern in der Grundmasse, wie Stabeisen unter gleichen Bedingungen erlangte <sup>2)</sup>.

Zusammengefasst sind Gurlt's Theorien etwa folgende: — Graues Eisen ist ein Achtel-Kohleneisen, mit Graphit gemischt; Spiegeleisen oder Eisen mit dem Maximalgehalt an chemisch gebundenem Kohlenstoff ist ein Viertel-Kohleneisen; halbirtes Eisen ist eine Mischung beider. Er nimmt an, dass das Viertel-Kohleneisen, welches sich bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur bilden soll, bei einer höheren Temperatur in Achtel-Kohleneisen und Graphit zerlegt wird, und schliesst hieraus auf die Wahrscheinlichkeit, dass das Achtel-Kohleneisen stets aus dem Viertel-Kohleneisen gebildet werde. Es muss mit Hinsicht auf diese Theorie bemerkt werden, dass man gegenwärtig noch keinen hinreichenden Beweis der Existenz eines solchen festen reinen Achtel-Kohleneisens, wie Gurlt annimmt, hat, und dass die Annahme betreffs der Umwandlung langanhaltigen Spiegeleisens in graues Eisen durch einfache Erhitzung bei einer bedeutend höheren Temperatur, als der Schmelzpunkt jenes ist, der Bestätigung bedarf. Der Verfasser giebt zu, dass das Misslingen eines dahin zielenden Versuches darin zu suchen sein mag, dass er das Spiegeleisen nicht eine hinreichend lange Zeit auf der hohen Temperatur hielt, um seine Umwandlung in graues Eisen zu bewirken, da nach Gurlt die Zersetzung des Viertel-Kohleneisens unvollständig sein kann, wenn die nöthige Temperatur nicht hinlänglich angedauert hat. Ob es so sei, darüber kann der Verfasser nicht entscheiden; hält es indessen für unwahrscheinlich. Sollte sich Gurlt's Theorie bestätigen, so würde daraus zu folgen scheinen, dass der Kohlenstoff selbst im flüssigen Roheisen in den beiden allotropischen Zuständen, als amorpher und graphitischer, bestände; denn warum sollte sich sonst während des Erhitzens Graphit aus Spiegeleisen ausscheiden, welches einfach nur einem hohen Temperaturgrade ausgesetzt war, als bei dem sein Schmelzpunkt

<sup>1)</sup> L. u. K. Jahresb., 1859. S. 202. — <sup>2)</sup> L. u. K. Jahresb., 1858. S. 189.

Natron gekocht, welches „die Kieselsäure und den chemisch gebundenen Kohlenstoff“ löste u. s. w., der letztere wurde aus der Differenz berechnet. Es würde nun schon die Lösung reinen Kohlenstoffs in irgend einem Zustande eine neue Thatsache für die Chemie sein; indessen wird auch gezeigt werden, dass das, was Gurlt für reinen Kohlenstoff ansah, kein reiner Kohlenstoff war, so dass in dieser Hinsicht also seine Analysen falsch sein müssen.

Es kann dem Leser nicht entgehen, wie ungenügend noch unsere Kenntniss von den Arten der Existenz des Kohlenstoffs im Eisen und ihren Ursachen ist.

Die Schlüsse, zu welchen Karsten und Andere gelangt sind bezüglich dieses so sehr interessanten und nicht weniger wichtigen Punktes scheinen im grösseren oder geringeren Grade dadurch falsch geworden zu sein, dass die Data, auf welche sie sich gründen, von Beobachtungen und Analysen abgeleitet sind, welche sich auf die im Handel vorkommenden Arten des gekohlten Eisens beziehen, während diese letzteren doch niemals aus Eisen und Kohlenstoff allein bestehen, sondern immer merkliche Mengen von anderen Stoffen, namentlich Schwefel, Phosphor und Silicium, enthalten. Dass die Gegenwart dieser Elemente, gleichgültig ob sie einzeln oder vereinigt auftreten, nicht ohne Einfluss ist, wird sogleich auseinander-gesetzt werden. Nur wenn wir mit reinem Eisen und reinem Kohlenstoff operiren, können wir auf irrthumsfreie Resultate hoffen, aber auch nur diejenigen, welche nach dieser Richtung hin zu experimentiren versucht haben, können vollständig die Schwierigkeiten beurtheilen, welche zu überwinden sind, die indessen glücklicher Weise, wie man mit Recht annehmen muss, doch nicht unüberwindlich erscheinen. Es soll hierdurch besonders auch die Aufmerksamkeit derjenigen, welche nach Nutzen versprechenden Problemen der Hüttenkunde für wissenschaftliche Arbeiten suchen, auf die Verbindung des Kohlenstoffs mit dem Eisen gelenkt werden.

Nach Karsten hängt von der Temperatur Alles ab. Es unterliegt auch keinem Zweifel, dass dieselbe eine wichtige Rolle spielt bezüglich der Art der Existenz des Kohlenstoffs im Eisen; aber es mag doch mit Recht in Frage gestellt werden, ob sie so ausschliesslich, wie Karsten annimmt, der Grund ist. Es soll nun, so kurz als möglich, eine Uebersicht über seine Deductionen hinsichtlich dieses Gegenstandes unter Beifügung von erläuternden Bemerkungen gegeben werden <sup>1)</sup>.

Wenn man das weisse Roheisen nach dem Schmelzen höchst langsam erstarren lässt, so ändert es sich nur alsdann in graues Roheisen um, wenn die Schmelzhitze sehr viel grösser war, als das weisse Roheisen zum Flüssigwerden erfordert. Durch diese Verschiedenheit der Temperatur lässt es sich bei grosser Sorgfalt, die auf das höchst langsame Erstarren des geschmolzenen Eisens verwendet wird, bewirken, das erstarrte Pro-

<sup>1)</sup> Eisenhüttenkunde, I. S. 577 u. f.

duct als weisses Roheisen, oder als halbirtes Roheisen, oder als graues Roheisen zu erhalten. Das sogenannte luckige Floss und der Stahl, welcher viel Kohle enthält, können, eben so wie das weisse Roheisen, in graues Roheisen umgeändert werden, wenn sie in einer äusserst heftigen Hitze im Thontiegel einige Zeit lang flüssig erhalten und dann mit der grössten Sorgfalt langsam zum Erstarren gebracht werden. War die Schmelzhitze nicht stark genug gewesen, so erhält man nur weiches graues Eisen, welches keine ungebundene Kohle (Graphit), sondern ein Polycarburet enthält, d. h. der Kohlenstoff ist nicht mit dem gesammten Eisen verbunden, sondern besteht in Form eines Carburets von unbekannter Zusammensetzung, welches eben Polycarburet genannt wird, vermischt mit verhältnissmässig reinem Eisen, oder besser, mit Eisen in welchem nur eine geringe Menge Kohlenstoff vorhanden ist. Dieses Polycarburet bildet sich aber auch schon durch das blosses Glühen und langsame Erkalten, obgleich in diesem Fall mehr Kohle, von der ganzen Masse des Eisens gebunden, also an der Bildung des Polycarburets keinen Antheil nehmend, zurückzubleiben scheint. Dies ist auch der Grund, weshalb der gehärtete Stahl um so weicher wird, je länger und je stärker man ihn erhitzt. Das weisse Roheisen mit den vollkommenen Spiegelflächen lässt sich durch das blosses Glühen und langsame Erkalten, bei gänzlichem Ausschluss der Luft, nicht in graues und weiches Eisen mit Polycarburet verwandeln, vermuthlich weil es ein neutrales Produkt ist, in welchem sich Eisen und Kohle im Zustande der gegenseitigen Bindung und Sättigung befinden. Dies Eisen muss nothwendig einer Schmelzhitze ausgesetzt gewesen sein, welche ungleich stärker war, als zum Flüssigwerden des Spiegelflosses nöthig ist, um es in graues Roheisen umzuändern.

Wenn umgekehrt der weiche Stahl, oder auch das geglühte Stabeisen, welches noch einen ansehnlichen Gehalt an Kohle besitzt, durch plötzliche Temperaturveränderung hart und weiss werden sollen, so muss insofern das blosses Glühen dazu hinreichend ist, die Hitze um so grösser, folglich die Temperatur-Differenz bei dem plötzlichen Erkalten um so bedeutender sein, je geringer der Kohlegehalt des Eisens ist. Bei grösserem Kohlegehalt tritt die Umänderung schneller und vollkommener ein. Bei dem grauen Roheisen nimmt die im ungebundenen Zustande vorhandene Kohle an dieser Umänderung keinen Theil, und es wird daher von der Menge der gebundenen Kohle im grauen Roheisen abhängen, ob dasselbe bei dem plötzlichen Ablöschen nach dem Glühen bedeutend härter wird. Durch sehr lange fortgesetztes Glühen des grauen Roheisens in starker Hitze, welche jedoch die Schmelzhitze nicht erreichen darf, ändert sich das graue Roheisen mit Graphitgehalt wirklich mehr oder weniger vollständig in graues weiches Eisen um, welches bei dem plötzlichen Ablöschen beträchtlich härter und weisser wird, und welches bei dem langsamen Erkalten weich bleibt, aber nun sehr viel Polycarburet und wenig Graphit enthält; allein dies ist ein Erfolg eigenthümlicher Art, der schnellen Glühhitzen nicht eintreten kann. Der Graphit oder das

hlenmetall vertritt hier nämlich die Stelle der Kohle bei dem Cemen-  
 en des Stabeisens zu Stahl, weshalb das Stabeisen auch durch Cemen-  
 en mit grauem Roheisen in weichen Stahl verwandelt werden kann.  
 ll das graue Roheisen durch eine plötzliche Temperaturveränderung in  
 isses umgeändert werden, so muss es sich in geschmolzenem Zustande  
 inden und nicht bedeutend über dem Schmelzpunkt erhitzt sein. Je-  
 hr Graphit es enthielt, desto schneller erfolgte alsdann die Umänderung  
 rch plötzliches Erstarren. Graues Roheisen, welches nur wenig Graphit  
 hält, unterliegt dieser Veränderung nur sehr schwer. Der Grund die-  
 Verhaltens liegt darin, dass dieses graue Roheisen eine sehr starke  
 ze zum Schmelzen erfordert, welche durch plötzliches Erstarren nicht  
 schnell und vollständig entzogen werden kann.

Die Theorie Karsten's ist sehr sinnreich; aber man darf nicht verges-  
 , dass sie auf der Annahme der Existenz eines Polycarburets gegründet  
 , welches weder zu isoliren, noch darzustellen dem Erfinder selbst je-  
 ls gelang, und dessen Zusammensetzung er als zweifelhaft ansah. Dass  
 en und Kohlenstoff in der That chemische Verbindungen eingehen,  
 fte wohl Niemand bezweifeln; und dann, wenn die Theorie der Ver-  
 dungen nach Aequivalenten überhaupt wahr ist, muss es wenigstens  
 e bestimmte derartige Verbindung geben, es mag aber auch deren  
 hrere geben, welche sich im Eisen auflösen können oder von diesem  
 gelöst werden. Es ist wahr, dass der Schmelzpunkt des reinen Eisens,  
 l höher ist als der des in merklichem Grade gekohlten Metalls; aber  
 ch liegt kein Grund vor, warum Metallen im Falle der Lösung aus-  
 umswaises Verhalten zugeschrieben werden sollte. So macht Quecksilber,  
 lches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, sofort Silber, Gold oder  
 pfer flüssig; und die Differenz zwischen den Schmelzpunkten des Queck-  
 bers und dieser Metalle ist verhältnissmässig weit grösser, als zwischen  
 1 Schmelzpunkten des gekohlten und des reinen Eisens. Geschmolze-  
 1 Blei löst gleichfalls leicht Silber, kurz man könnte viele ähnliche  
 ispiele aufführen. Indessen in allen diesen Fällen wirkt chemische  
 rwandtschaft ebensowohl als einfache Lösung. Zuerst bilden sich be-  
 mmte chemische Verbindungen oder Legirungen und diese lösen sich  
 Ueberschuss des flüssigen Metalls, also z. B. des Quecksilbers oder des  
 chmolzenen Bleies. Man möchte vielleicht entgegensetzen, dass ge-  
 hlttes Eisen keine Legirung ist, aber die Erscheinungen, welche bei Lö-  
 ygen auftreten, sind ja zu allgemein gültig, als dass sie sich nicht  
 r solche Gränzen erstrecken sollten.

Fassen wir noch einmal die wichtigsten Thatfachen und Meinungen  
 üglic der Arten der Existenz des Kohlenstoffs im Eisen, die nunmehr  
 ertert worden sind, kurz zusammen, so erhalten wir folgende Resultate:

Kohlenstoff kann in geschmolzenem, reinem Roheisen in einem sol-  
 n Zustande existiren, dass er während des Erstarrens, unter gewöhn-  
 en Bedingungen, sich ganz oder beinahe ganz als Graphit ausschei-  
 , welcher in der festgewordenen Metallmasse zerstreut liegt. Der Be

weis hierfür wird durch die chemische Analyse geliefert und wird noch genauer weiter unten geprüft werden. Unter der Einwirkung von Säuren löst sich das Eisen und graphitischer Kohlenstoff wird, zuweilen in Plättchen von beträchtlicher Grösse, als unlöslicher Rückstand erhalten. Aber man kann die Frage aufwerfen, ob — wenn man zugiebt, dass Kohlenstoff sich thatsächlich mit Eisen zu einer chemischen Verbindung vereinige und in diesem Zustande seinen allotropischen Charakter bewahre — die Thatsache, dass Graphit unter der lösenden Einwirkung der Säuren zurückgelassen wird, ein hinreichender Beweis ist, dass dieser Kohlenstoff nicht im festen Metall, wenigstens in gewissem Grade, mit dem Eisen chemisch verbunden gewesen war. Mit Rücksicht auf entschieden ausgebildete Graphitblättchen, welche sich trennen lassen, mag zu diesem Zweifel kein vernünftiger Grund vorliegen, obschon, nach des Verfassers eigener Erfahrung, selbst diese noch Eisen in einer oder der anderen Form zurückhalten, welches sich nur mit grosser Schwierigkeit daraus vollständig ausziehen lässt. Aber nicht immer wird der Graphit in ausgebildeten Blättchen erhalten. Ja noch mehr: wenn man den Bruch eines sehr stark graphitischen Eisens sorgfältig in Augenschein nimmt, so bietet zuweilen jeder Theil mehr oder weniger einen charakteristischen graphitischen Glanz dar, und dennoch lässt sich keine Spur von Graphit mit der Spitze eines Federmessers lostrennen.

In geschmolzenem graphitischem Eisen muss der Kohlenstoff entweder ganz in chemischer Verbindung, oder ganz in Lösung, oder theilweise in chemischer Verbindung und theilweise in Lösung existiren.

Eine hohe Temperatur erscheint als Nothwendigkeit für die Darstellung des graphitischen Eisens.

Langsames Erstarren nach dem Schmelzen ist die Bedingung, welche die Ausscheidung von Graphit in Blättchen oder Plättchen begünstigt.

Nimmt man, um darauf seinen Beweis zu stützen, die Hypothese an, dass der Kohlenstoff im geschmolzenen grauen Roheisen in dem allotropischen Zustande des Graphits existire, und giebt man zu, dass solches Eisen durch plötzliche Abkühlung in weisses Eisen umgewandelt werden kann — was indessen niemals durch Experimente für reines graues Eisen, d. h. eine Verbindung von reinem Eisen und reinem Kohlenstoff, nachgewiesen sein dürfte —, so würde dieses weisse Eisen eine besondere Varietät bilden.

Kohlenstoff kann in solchem Zustande im geschmolzenen Roheisen oder Stahl bestehen, dass nach einer schnell bewirkten Erstarrung kein Graphit in der Metallmasse, welche dann die charakteristischen Eigenschaften des sogenannten weissen Eisens besitzt, bei Lösung in Säuren entdeckt werden kann. Diese Eisenart wird, wie man allgemein behauptet, nur bei einer Temperatur erzeugt, welche als niedrig zu bezeichnen ist im Vergleich mit derjenigen, bei welcher graues oder graphitisches Eisen gebildet wird. Aber auch die auf diese Roheisen-Varietät bezüglichen

Beobachtungen und Analysen sind in sofern nicht als entscheidend zu

hten, als sie nicht mit einem Metall angestellt worden sind, welches einem Eisen und reinem Kohlenstoff besteht. Nimmt man indessen an, dass sie entscheidend seien, wie dies ja vielleicht später nachgeprüft werden kann, so würde nur daraus hervorgehen, dass der gesammte Kohlenstoff in dem erstarrten Metalle sich entweder im Zustande mechanischer Vertheilung befindet, oder im Zustande chemischer Verbindung, oder wie Karsten annimmt, in chemischer Verbindung mit einem Theile des Eisens, mit dem sie ein bestimmtes Carburet von unbekannter Zusammensetzung (Polycarburet) bilden, während das übrige Eisen nur einen geringen Gehalt an Kohlenstoff oder gar keinen besitzt.

Das langsame Erstarren nach der Schmelzung bei verhältnissmässig niedriger Temperatur ist nach demselben Beobachter die Bedingung, welche die Bildung und Trennung dieses muthmasslichen Polycarburets begünstigt, gerade wie dieselbe Bedingung des Erstarrens nach einer raschen Abkühlung bei sehr hoher Temperatur die Ausscheidung von Graphit aus dem Eisen begünstigt.

Das angenommene Polycarburet, welches sich im festen Eisen befinden kann durch Rothgluth, d. h. eine Temperatur, welche weit unter dem Schmelzpunkt irgend einer Art Roheisen liegt, zerstört werden; oder in anderen Worten, das Eisen im freien Zustande kann sich unter dieser Bedingung mit dem Polycarburet verbinden und so eine homogene metallische Masse bilden, vorausgesetzt dass das Metall nachher plötzlich abgekühlt werde. Das Polycarburet kann umgekehrt hergestellt werden, indem diese Masse wieder zur Rothgluth erhitzt und dann langsam abgekühlt wird.

Der Kohlenstoff in dieser Varietät des Eisens kann sich, so wird angenommen, in dem allotropischen Zustande des amorphen Kohlenstoffs befinden und kann durch eine sehr hohe Temperatur in graphitischen Kohlenstoff umgewandelt werden. Wir sagen absichtlich, dies werde angenommen, denn bei dem gegenwärtigen Standpunkte unserer Wissenschaft darf man von Gewissheit noch nicht sprechen.

Vorausgesetzt, der Kohlenstoff existire im geschmolzenen Zustande im allotropischen Zustande des Graphits, so ist es unbekannt, ob er irgend welchen Umständen in den Zustand des amorphen Kohlenstoffs zurückgeführt werden könne.

Die folgenden Beobachtungen Karsten's bezüglich des vorliegenden Zustandes verdienen wohl die Aufmerksamkeit praktischer Hüttenleute<sup>1)</sup>. Wenn graues Roheisen, weit über seinen Schmelzpunkt erhitzt, in eine Form ausgegossen wird, welche aus einer die Wärme nur wenig leitenden Substanz besteht, so gibt sich für das Auge keine grosse Verschiedenartigkeit der Bruchfläche des erkalteten Eisens zu erkennen. — Karsten behauptete sich indessen, dass das Roheisen in der Mitte des Gussstücks weniger Kohle enthält als zunächst an den äusseren Flächen.



Das Roheisen aus der Mitte enthält dabei immer mehr Graphit, als das Roheisen von den Aussenflächen und beide Roheisenarten unterscheiden sich wesentlich dadurch, dass die Polycarburete eine verschiedenartige Zusammensetzung haben. Das Roheisen von den Rändern enthält ausser dem Graphit Polycarburete, welche dem weissen Roheisen und dem harten Stahl eigenthümlich sind, wogegen die Polycarburete des Roheisens aus dem inneren Kern weit reicher an Kohle sind und mit denjenigen übereinstimmen, welche in dem geglühten weissen Roheisen und in dem weich gemachten Stahl angetroffen werden. Dass das Roheisen im flüssigen Zustande eine gleichartige chemische Verbindung war, wird man schwerlich läugnen können. Die Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Polycarburete aus der inneren und der äusseren Masse des Eisens wird erklärlich durch die länger fortgesetzte Einwirkung der erhöhten Temperatur auf den inneren Eisenkern, aber auch diese Verschiedenheit zeigt das Streben der Kohle, sich vom Eisen zu trennen, welches nur in einer hohen Temperatur und in einem noch flüssigen Zustande der Masse vollständig erreicht werden kann. — Dies Verhalten des Roheisens bei dem Erstarren giebt einen Aufschluss über den abweichenden Kohlengehalt, den man durch die Analyse eines und desselben Stückes Roheisen, bei Befolgung desselben Verfahrens, unter Beobachtung derselben Vorsichtsmassregeln und unter möglichst gleichen Umständen findet, obgleich die Unvollkommenheit der Methoden daran auch ihren Antheil haben mag.

Zugleich ergibt sich aber auch aus diesem Verhalten des Roheisens als eine nothwendige Folgerung, dass sich selbst bei der grössten Vorsicht kein Gussstück aus Roheisen darstellen lässt, welches in allen Theilen eine gleichartige Zusammensetzung hätte, und dass die Festigkeit einer Roheisenart aus Probestäben nur sehr unvollständig beurtheilt werden kann. Selbst bei Hartguss wird das weisse Eisen an der Oberfläche mehr Kohlenstoff als der innere graue Kern enthalten. Bei dem langsamen Erstarren können die äussersten Schichten oft 1,75 Procent Kohle mehr enthalten als die Schichten in der Mitte der Roheisenmasse.

Graues Roheisen, welches vor dem Umschmelzen ein spezifisches Gewicht von 7,1839 und einen Kohlengehalt von 4,0281 besass, worunter 3,2469 im Zustande des Graphits und 0,7812 als gebundene Kohle, ward nach erfolgtem Umschmelzen im Flammofen in eine dicke gegossene eiserne Form geleitet. Nach dem Erkalten wurden von dem stahlharten, etwa 1 Zoll starken, weissen äusseren Ringe, so wie von dem weichen grauen Roheisen aus der Mitte des Gussstücks Proben genommen. Das äussere weisse Roheisen hatte ein spezifisches Gewicht von 7,5467 und es ermittelte sich der Kohlengehalt, welcher durchaus nur in gebundener Kohle bestand, zu 5,0929 Procent. Das graue weiche Roheisen aus dem Innern hatte ein spezifisches Gewicht von 7,1753 und einen Kohlengehalt 3,8047 Proc., wovon 3,1941 aus ungebundener und 0,6106 aus gebundener Kohle bestanden.

**Einwirkung von Silicium auf kohlenstoffhaltiges Eisen.** Dies ist ein Gegenstand von beträchtlichem praktischen Interesse. Aus den engen chemischen Beziehungen zwischen den beiden Elementen Silicium und Kohlenstoff, kann man mit Recht *a priori* annehmen, dass sie sich wenigstens in gewissem Grade gegenseitig ersetzen. Die Verbindung, unter welcher Kieselsäure durch Eisen bei Gegenwart von Kohlenstoff reducirt wird, ist hohe Temperatur oder genau dieselbe, welche zur Bildung von graphitischem Eisen wesentlich ist. Demgemäss findet sich auch gerade in der letzteren Varietät des Roheisens im Allgemeinen die grösste Menge Silicium. Es giebt Fälle, wie dies bereits gesagt worden ist, in welchen sich Silicium im Roheisen in ungewöhnlich grossen Mengen findet, die zuweilen 6 Proc. überschreiten; aber diese Fälle sind immerhin grosse Ausnahmen. Roheisen mit 4 Proc. oder sogar 6 Proc. Silicium gleicht noch immer grauem Eisen im Bruche. Es ist neuerdings beobachtet worden, und zwar zuerst von Sefström, dass der Kohlenstoff in grauem Eisen mit viel Silicium, z. B. 2 bis 3 Proc., sich ganz oder fast ganz im graphitischen Zustande befindet. Es werden zahlreiche Analysen mitgetheilt werden, welche diesen Punkt über allen Zweifel erheben. Aber hieraus ergiebt sich noch nicht, dass das Silicium den Kohlenstoff ersetzt hat; denn es kann sich ja, wie dies oben erläutert ist, der Kohlenstoff beim Erstarren eines charakteristischen grauen Roheisens vollständig oder fast vollständig als Graphit aussondern.

Eine der ersten Fragen, welche sich augenscheinlich in Verbindung mit diesem Gegenstande darbietet ist die: Scheidet sich Silicium, wie Graphit, während des Erstarrens von siliciumhaltigem grauem Eisen aus? Obwohl des verstorbenen Henry, als des Verfassers eigene Beobachtungen sprechen entschieden für die Bejahung dieser Frage.

[Anm. des Bearb. R. Richter in Leoben fand<sup>1)</sup>, dass Roheisen von den Hüttenwerke Gradaz in Krain beim Behandeln mit Säuren sowohl, als nach dem Glühen in Sauerstoffgas metallglänzende, silberweisse Blättchen zurückliess, welche beim Glühen mit Salpeter und Soda vollständig verschwanden. Die geglühte Masse löste sich fast vollständig in Wasser und aus der Lösung liess sich in gewöhnlicher Weise durch Eindampfen mit Salzsäure Kieselsäure abscheiden, woraus sich nach Richter's Ansicht ergiebt, dass die Blättchen krystallisirtes Silicium waren. Da indessen auch Dr. Hahn<sup>2)</sup> sich  $\text{FeSi}_2$  mit etwa 50 Proc. Silicium in keiner Säure, selbst nicht in Flusssäure löst, wohl aber durch kohlen-saures Natron leicht zerlegt werden kann, so könnte der erwähnte krystallisirte Rückstand, in welchem ein wenn auch geringer Eisengehalt gefunden wurde, vielleicht eine ähnliche Verbindung gewesen sein.]

**Einwirkung von Schwefel auf kohlenstoffenthaltiges Eisen.** Nach Karsten berechtigten Schmelzversuche im Kleinen, d. h.

<sup>1)</sup> Berg u. Hütt. Zeit. 1862. S. 320.

<sup>2)</sup> Kerl, Handbuch. III, 38.

in Tiegeln, zu dem Schluss, dass der Schwefel die Kohle (aber nicht umgekehrt die Kohle den Schwefel) aus dem Eisen abzuscheiden vermag. Schmilzt man Eisen, welches den Maximalgehalt an Kohlenstoff hat, z. B. Spiegeleisen, mit Schwefel in einem verschlossenen Thontiegel, so findet man die Kohle als einen russartigen Körper, ohne Glanz, auf der unteren Fläche des Schwefeleisens. Diese Kohle hat alle Eigenschaften des Graphits und ist ebenso schwer verbrennlich, verflüchtigt sich unter der Muffel auch ohne Rückstand, aber es fehlt ihr der Glanz. Wird geschmolzenes Roheisen, welches nicht das Maximum des Kohlenstoffgehalts besitzt, z. B. graues Roheisen, über Schwefel gegossen, der zur vollständigen Umänderung des Eisens in Schwefeleisen nicht hinreicht, so steigt das Schwefeleisen, wegen seines geringeren specifischen Gewichts, in die Höhe und kann durch Abgiessen von dem darunter befindlichen flüssigen Eisen getrennt werden. Dies Eisen hat nach dem Erkalten das Ansehen des Roheisens mit Spiegelflächen. So ergab sich durch die Analyse der Kohlengehalt des zum Versuch angewendeten grauen Roheisens zu 3,9372 Proc, worunter nur 0,6253 gebundene Kohle und 3,3119 Graphit. Der Schwefelgehalt des Roheisens betrug 0,0286 Proc. Dagegen fand sich in dem Spiegeleisen, welches in dem Gefäss zurückgeblieben war, ein Kohlengehalt von 5,4878 Proc. chemisch gebundener Kohle und ein Schwefelgehalt von 0,4464 Proc. Aus diesem Versuch scheint also hervorzugehen, dass das Eisen, bei der Umänderung in Schwefeleisen, durch einen Zusatz von Schwefel, die sich absondernde Kohle so lange aufnimmt, bis es sich mit dem Maximum des Kohlegehaltes verbunden hat, und dass die Aussonderung der Kohle in Substanz wirklich dann eintritt, wenn das Maximum des Kohlegehaltes für das noch nicht in Schwefeleisen umgewandelte Roheisen erreicht ist.<sup>1)</sup>

Bei diesem Experiment Karsten's ist ein Punkt sehr merkwürdig und verdient besondere Aufmerksamkeit, nämlich der verhältnissmässig sehr bedeutende Gehalt des Eisens an chemisch gebundenem Kohlenstoff nach der Behandlung mit Schwefel. Diese Thatsache kann nicht, wie es scheint, durch die Annahme einer schnellen Abkühlung erklärt werden, wenigstens ist in dieser Beziehung Nichts festgestellt. Die Frage, welche sich natürlich aufwirft, ist die: Hat Schwefel in gewissen Verhältnissen die Kraft, den Kohlenstoff zu zwingen, im chemisch gebundenen Zustande bei dem Erstarren des geschmolzenen Eisens zu bleiben?

Janoyer<sup>2)</sup> hat einen Aufsatz über die directe Einwirkung des Schwefels auf Roheisen veröffentlicht, in welchem er angiebt, dass vor ihm Niemand in irgend einem metallurgischen Werke Etwas über die „Art der Einwirkung des Schwefels“ in Fällen, wie die sind, welche er untersuchte, veröffentlicht hätte. Diese Behauptung bezeugt eine vollständige Unkenntnis

<sup>1)</sup> Eisenhüttenkunde Bd. I. S. 427.    <sup>2)</sup> Recherches sur l'influence du Soufre  
- la nature des Fontes. Par M. Janoyer. Ann. des Mines, 4. s. 20, pp. 369  
a. 1851.

Der Autor mit den Arbeiten seines Vorgängers Karsten und eine auffallende Vergesslichkeit (?) der Herausgeber der genannten Annalen. Janoyer schmolz graues Eisen mit geringen Mengen Eisenkies und war damit zufrieden, als er fand, dass sich ein Verlust an Kohlenstoff zeigte, welcher der Bildung und Verflüchtigung von Schwefelkohlenstoff zuzuschreiben sei. Das graue Eisen, mit welchem er operirte, enthielt 0,09 Proc. Schwefel. In einem Experimente wurde dies Eisen mit 2 Proc., bei einem anderen mit 1 Proc. Eisenkies geschmolzen. Der Tiegel wurde aufgedeckt, sobald die Schmelzung eingetreten war. Man fand die geschmolzene Masse sehr flüssig, und glänzende Kügelchen, von intensiverem Weiss als die Hauptmasse, zeigten sich zwischen den Wänden des Tiegels und dem Metallkölge, verschwanden aber in Berührung mit der Luft, indem sie an diesem Punkte eine sehr deutliche Erniedrigung der Temperatur verursachten. Nachdem diese Erscheinung aufgehört hatte, wurde das Metall im Tiegel sehr langsam abgekühlt, um sicher zu gehen, dass das Weisswerden desselben nicht das Resultat zu schneller Abkühlung sei. Trotz dieser Vorsicht zersprang das Roheisen, welches bis dahin ruhig und glatt an der Oberfläche geblieben war, nach allen Richtungen mit lautem Geräusch und bedeckte sich mit einer runzeligen Oberfläche, welche sich theilweise vom Metall trennte und in allen Beziehungen die Charaktere eines körnigen Roheisens zeigte, wie solches aus einer unvollständigen Kohlungh in Hohofen bei schlechtem Gange erfolgt. Auf dem Bruche war das Metall bei beiden Experimenten weiss und zwar um so weisser, je mehr Schwefelkies angewendet worden war; es war ausserordentlich hart und wurde nicht von einer Gussstahl-Feile angegriffen. Das Product des ersten Experiments enthielt 0,87 Proc. Schwefel, was einem Verlust von 0,28 Proc. entspricht, das Product des zweiten 0,46 Proc. Schwefel, was einem Verlust von 0,16 Proc. entspricht. Es wird hierbei einer Ausscheidung unverförmigen Kohlenstoffs keine Erwähnung gethan, und der Werth der Experimente ist sicherlich dadurch sehr verringert worden, dass man die Tiegel unbedeckt gelassen und so den geschmolzenen Inhalt der Einwirkung der Luft ausgesetzt hatte.

Janoyer wiederholte dann die Experimente von Berthier, welche er that, dass kein Verlust von Schwefel stattfindet, wenn reine Eisenfeilmehne mit Eisenkies geschmolzen werden. „Um, sagt Janoyer, geringe Oxydation durch die Luft, die in den Tiegel eindringen könnte, zu vermeiden, bedeckte ich ihn mit einem Stück Koks. Wenn die ganze Masse zu einer Schweissgluth erhitzt war, so öffnete ich den Tiegel, um zu sehen, was in diesem Falle, wie bei der Schmelzung von Roheisen mit 3 Proc. Eisenkies, sich glänzende Kügelchen zeigten. Ich sah keine solche; die Masse blieb ruhig; als sie erkaltet war, zeigte sie die Form eines compacten, sehr gut geschweissten (*très bien soudé*) Königs; auf dem Bruche merkte man hier und da Schwefeleisen von ziemlich dunkel-braungelber Farbe.“ In diesem Experiment liegt eine schlimme Fehlerquelle, deren Ursache die Berührung der Masse mit dem Koksstück ist. Dieser erst

Versuch genügte, um Janoyer von der Bildung des Schwefelkies zu überzeugen, wenn graues Eisen in Contact mit Eisenkies geschmolzen wird, „weil, wie er meint, nur in diesem Falle sich die glänzenden Reflexe zeigten“. Zwar ist die Bildung von Schwefelkohlenstoff unter angegebenen Bedingungen sehr wahrscheinlich, aber sie ist durchs Experiment bewiesen, wie dies der leicht zufriedene Janoyer annimmt.

Noch andere Experimente wurden von Janoyer angestellt, um zu beweisen, dass weisses Eisen gebildet wird, wenn Eisenerze, z. B. Eisenstein, gemischt mit Schwefelkies, Kalk und Kohle, in Tiegeln geschmolzen werden, und dass das Weisssein des Eisens durch die Gegenwart von Schwefel in dem Metall veranlasst wird. Indessen Jedermann, der Eisenproben auf trockenem Wege bescheid weiss, kennt diese Thatsache sehr wohl. Janoyer fand, dass er im Hohofen in der Praxis auf Erzeugung von merklichem Schwefelkiesgehalt dann kein gutes graues Eisen konnte, wenn er die Menge des Zuschlagkalkes erhöhte bis zu dem haupt anwendbaren Maximum, welches, wie ihn eigene Versuche gelehrt hatten, erreicht war, wenn die Schlacke 54 Proc. Kalk enthielt, während ihr Gehalt an Thonerde auf 10 Proc. und an Kieselsäure auf 1 Proc. gestellt war. Der Schwefel im Roheisen verminderte sich, wie er fand, im Verhältniss zu der Menge des aufgegebenen Kalkes unter sonst gleichen Bedingungen; indessen war es unmöglich, die zur vollständigen Entschwefelung des Eisens nöthige Menge Kalk zuzuschlagen und doch eine flüssige Schlacke zu erzeugen.

Janoyer schreibt die Bildung des weissen Eisens, im Falle Schwefel vorhanden ist, zum Theil der Temperaturerniedrigung des Eisens zu, die nach ihm eintreten soll in Folge der Bildung und Verflüchtigung von Schwefelkohlenstoff, wodurch „eine sehr grosse Menge Hitze latent wird“. Da wir indessen eine angemessene *vera causa* in der Gegenwart von Schwefel im Roheisen finden, so können wir uns damit wohl begnügen, auch ohne die Theorie von der latenten Wärme. Janoyer hat etwas in's Gedränge, um für die Thatsache, dass sich in dem Roheisen im Hohofen entweichenden Gichtgasen kein Schwefelkohlenstoff befindet, eine Erklärung zu geben; aber auch diese Schwierigkeit schwindet, wenn man überlegt, dass Schwefelkohlenstoff nicht bei hohen Temperaturen im Contact mit Eisenoxyd existiren könne; folglich sein im Ofen auf der Dampf durch das Eisenoxyd des Erzes zersetzt werde, wodurch Schwefeleisen und Kohlenoxyd bilde, thatsächlich also der Schwefel aus dem Eisen zurückgehe. Man mag das eine geniale Auffassung der Thatsache wahrscheinlich ist sie kaum. Doch es ist Zeit, sich von Theorien zu wenden.

Die folgenden Experimente über die Einwirkung von Schwefel auf graues Eisen sind in des Verfassers Laboratorium von Smith angestellt worden:

1. 3050 Grains grauen Roheisens wurden in einem Thontiegel unter einer Glasdecke mit 95 Grains Schwefeleisen, welches 29,9 Proc. S

t, geschmolzen. Das Eisen war mit schwarzer glasiger Schlacke t, und zwischen beiden Substanzen befand sich eine sehr kleine einer russähnlichen Materie. Der Bruch des Metalls war uneben, t feinkörnig und dunkelgrau. Nimmt man keinen Verlust von el an, so hätte das Metall 0,9 Proc. enthalten.

Das Experiment wurde mit 8800 Grains desselben grauen Eisens und rains derselben Art Schwefeleisen wiederholt. Der Tiegel, welcher t und verschmiert war, wurde  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang auf Weissgluth er-

Zwischen der Glasdecke, welche den Metallkönig bedeckte, und tztren selbst fand man eine beträchtliche Menge einer mehr oder r pulverförmigen und lose angehäuften schwarzen Masse, welche i Farbe, Glanz und Form dem Graphit glich. Der Tiegel war voll- geschlossen geblieben und nirgends zeigte sich ein Riss, weder in andungen, noch in dem Deckel, so dass Nichts hatte hineinfallen . Das Metall hatte das Aussehen von weissem Eisen, war spröde sserordentlich hart. Das Innere des Königs war zum Theil hohl, i die Höhlung standen deutliche skelettartige Krystalle. Der Bruch neben und von etwas blättriger Structur. Das Metall enthielt roc. Schwefel; hätte kein Verlust stattgefunden, so hätte es roc. enthalten müssen.

Etwas von dem weissen Eisen, welches aus dem zweiten Experi- ervorging, wurde grob gepulvert und mit einem grossen Ueber- in gewöhnlichem Holzkohlenpulver gemengt, dann in einem Graphit-  $\frac{1}{2}$  Stunden lang einer Temperatur ausgesetzt, welche genügte, um deisen zu schmelzen. Nach der Abkühlung wurde die überschüs- lzkohle von den Metallkügelchen durch Waschen mit Wasser ge-

Auf dem Bruch erschien das Metall so, als wenn es aus kleinen adeten Partikelchen grauen Eisens bestände, die in ein Netzwerk issem Eisen eingeschlossen waren. Der Bruch glich vollständig einer von Roheisen, welches der Verfasser von C. Ekman aus Finspong i hatte, und von dem bekannt ist, dass es Schwefel enthält, obwohl Übrigen als sehr brauchbar für gewisse artilleristische Zwecke es Geschütz) gehalten wird. Der grössere Theil des erhaltenen

wurde wieder unter Holzkohle zu einem Könige zusammenge- en. Der Bruch desselben war ganz ähnlich dem vorher beschrie- bis auf den oberen Theil, in welchem er zahlreiche helle und gra- liche Schuppen enthielt, während das weisse Netzwerk in geringerer ung auftrat, d. h. mit anderen Worten, die Menge des weissen im Verhältniss zum grauen sich durch das Umschmelzen verringert Das Product dieser zweiten Schmelzung enthielt 0,34 Proc. Schwefel. estimmungen wurden angestellt, von denen eine 0,33 Proc. und die 0,35 Proc. gab.

10,600 Grains einer anderen Art grauen Roheisens wurden unge- ie Stunde lang in einem Thontiegel unter einer Spiegelglasdecke / Grains des zu den vorigen Experimenten gebrauchten Schwefel

eisens geschmolzen. Eine beträchtliche Menge graphitähnlicher Materie fand sich zwischen der Lage schwarzen Glases, welche das Metall bedeckte, und der Oberfläche des letzteren. Das Metall enthielt 0,091 Proc. Schwefel. Zwei Bestimmungen, von verschiedenen Personen angestellt, ergaben beziehungsweise 0,094 und 0,088 Proc. Nimmt man an, dass kein Verlust an Schwefel stattgefunden hätte, so würde das Metall 0,903 Proc. enthalten haben. Es ergibt sich mithin ein Verlust von 0,815 Proc. Schwefel. Es muss noch bemerkt werden, dass das Metall durch Feilen zur Analyse vorgerichtet wurde, da es sich nicht pulvern liess.

Die graphitähnliche Masse wurde mit wässriger Fluorwasserstoffsäure digerirt, wobei sich eine grosse Menge Schwefelwasserstoffgas entwickelte, ebenso Wasserstoffgas von besonderem Geruche, welcher noch wahrgenommen werden konnte, nachdem der Schwefelwasserstoffgeruch schon längst aufgehört hatte. Der Rückstand wurde darauf mit einer Mischung von Chlorwasserstoff- und Fluorwasserstoffsäure behandelt, gut ausgewaschen und mit einer Lösung kaustischen Natrons gekocht. Zu der erhaltenen Lösung wurde Chlorwasserstoffsäure im Ueberschuss hinzugefügt, wobei sie aufbraute und grade so gelblich-weiss wurde, wie bei einer Schwefelfällung. Theile einer schlackenähnlichen Masse, welche sich in den angewendeten Säuren nicht gelöst hatten, wurden feingepulvert und nochmals mit derselben Säuremischung behandelt. Es wurde eine grosse Menge Eisen ausgezogen, und die graphitähnliche Masse, welche ungelöst zurückblieb, wurde zu der gefügt, die zuerst erhalten war. Sie war sehr voluminös und wog getrocknet 14,0 Grains. Indessen war sie noch nicht rein; denn 3,479 Grains davon in einer Muffel auf Platin erhitzt, gaben nicht weniger als 1,03 Grains eines braunen Rückstandes. Dieser letztere wurde mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, zur Trockne verdampft, abermals mit Chlorwasserstoffsäure digerirt und filtrirt. Der Rückstand wog 0,182 Grains. Er wurde nun mit Fluorwasserstoffsäure behandelt, welche nur sehr wenig davon auflöste, und dann mit kohlensaurem Natron geschmolzen. Die Masse wurde in üblicher Weise mit Chlorwasserstoffsäure behandelt. Das Filtrat enthielt Eisen mit Spuren von Thonerde, welches, als Oxyd gewogen, 0,819 Grains betrug. Es ergibt sich hieraus, dass der bei der Einäscherung der graphitähnlichen Substanz gebliebene Rückstand im Wesentlichen aus Eisenoxyd bestand.

5. 1540 Grains grauen Roheisens (etwa Nr. 2 bezüglich der Granheit) wurden in einem Thontiegel unter einem Holzkohlenpfropfen mit 90 Grains desselben Schwefeleisens, wie es zu den vorhergehenden Experimenten angewendet worden war, geschmolzen. Graphitähnliche Substanz sammelte sich am oberen Theile des Metallkönigs, welcher durch und durch weiss war und sich pulvern liess. Das Metall enthielt 1,13 Proc. Schwefel; wäre kein Verlust eingetreten, so hätte es 1,65 Proc. enthalten müssen.

6. Graues Roheisen wurde in einem Thontiegel unter einer Glasdecke bei der höchsten im Windofen zu erreichenden Temperatur ge-

zen, während im Uebrigen dieselben Bedingungen, wie bei den gehenden Experimenten vorhanden waren. Der Bruch war dunkel und ohne jedes Anzeichen von weissem Eisen.

Für die folgenden Experimente, welche in des Verfassers Laboratorium Weston angestellt worden sind, wurde das Gusseisen absichtlich hergestellt, indem man dünnes Eisenblech in chemisch reine Holzkohle und zu einer sehr hohen Temperatur erhitze. Das Metall war graphitisch und enthielt 4,5 Proc. Kohlenstoff. Auch hier wurde dieselbe Quelle dasselbe Schwefeleisen benutzt, welches für die vorhergehenden Experimente angewendet worden war. Der Gesamtgehalt an Kohlenstoff wurde durch Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd in einem Gasstrom bestimmt, wie dies bei organischen Elementaranalysen ist.

1. Hinzugefügter Schwefel = 4,378 Proc. 376 Grains des Gusseisens wurden mit 64,5 Grains Schwefeleisen geschmolzen. Das Product weisses Eisen, ohne Graphitausscheidung. Das Metall enthielt 2,12 Schwefel; hätte kein Verlust stattgefunden, so hätte es 4,378 Proc. enthalten müssen. Der Gesamtgehalt an Kohlenstoff belief sich auf 4,5 Proc.

2. Zugefügter Schwefel = 2,235 Proc. 359 Grains des Gusseisens wurden mit 29 Grains des Schwefeleisens geschmolzen. Der König bestand aus sehr krystallinischem weissen Eisen und Graphit ausgeschieden. Der Verlust betrug 3,4 Grains. Das Metall enthielt 1,68 Proc. Schwefel; hätte kein Verlust stattgefunden, so hätte es 2,235 Proc. enthalten haben. Der Gesamtgehalt an Kohlenstoff betrug 3,9 Proc. und davon waren 1,44 graphitischer Kohlenstoff, wie durch eine Analyse mit Chlorwasserstoff-, Fluorwasserstoffsäure u.s.w.

Folglich betrug der chemisch gebundene Kohlenstoff 2,46 Proc.

3. Zugefügter Schwefel = 1,243 Proc. 415 Grains des Gusseisens wurden mit 18 Grains des Schwefeleisens geschmolzen. Das Product war weisses Eisen mit Graphitausscheidungen. Der Verlust betrug 1 Grain. Das Metall enthielt 1,313 Proc. Schwefel; es hätte 1,243 Proc. enthalten müssen, woraus sich ein geringer Ueberschuss ergibt, der jedenfalls irgend einen Fehler in der Analyse zuzuschreiben ist. Der Gesamtgehalt an Kohlenstoff betrug 3,6 Proc.

4. Zugefügter Schwefel = 0,696 Proc. 302 Grains des Gusseisens wurden mit 7,2 Grains des Schwefeleisens geschmolzen. Etwas Graphit schied sich aus; indessen war das Metall nicht weiss, sondern grau mit Netzwerk weissen Eisens, gerade wie dies schon einmal S. 172 für das Product des dritten Versuches beschrieben ist. Es enthielt 0,72 Proc. Schwefel; hätte aber, falls kein Verlust stattgefunden, 0,696 Proc. enthalten müssen. Der Kohlenstoffgehalt wurde nicht bestimmt.

Für Erleichterung der Uebersicht sind die von Weston erhaltenen Resultate im Folgenden tabellarisch zusammengestellt:



gaarer es sei, auch um so mehr Graphit ausstosse. Das flüssige Roheisen enthält unbezweifelt keinen fertig gebildeten Graphit, auch ist es wenigstens nicht gelungen, die Bildung von Kohlenschwefel bei der Einwirkung des Schwefels auf das Roheisen zu beobachten. Dass dem Roheisen ein grosser Theil des Schwefelgehaltes, welchen es beim Vermelzen kiesiger Erze oder Koks aufgenommen hat, durch einen möglichen hohen Gaargang des Hohofens wieder entzogen wird, erklärt sich einfach durch Einwirkung des Kalksilicats (der Schlacke) auf das schwefel enthaltende flüssige Eisen.“ Wogegen Fournet, welchen Caron citirt, angiebt, dass Schwefeleisen bei Gegenwart von Holzkohle zerzt werde, wenn es nur lange genug einer hohen Temperatur ausgesetzt bleibe, und dass hierbei das Eisen, sich mit Kohlenstoff verbindend, Roheisen bilde, welches sich recht vollständig absondere, wenn es nur in nütlichen Quantitäten vorhanden sei <sup>1)</sup>.

So muss dieser Gegenstand noch fernerem Experimenten zur Entscheidung vorbehalten werden, ehe man urtheilen kann, auf welcher Seite die Wahrheit liegt. Die von Weston erhaltenen Resultate bieten noch einen interessanten Punkt; sie beweisen, dass das Auftreten von Graphit möglich ist und in Folge dessen das Metall weiss erscheint, sobald der Schwefelgehalt des Roheisens  $2\frac{1}{4}$  Proc. übersteigt. Ein wie viel geringeres Verhältniss an Schwefel indessen schon dieselbe Wirkung hat, muss noch untersucht werden.

Nach neueren Experimenten von Caron beraubt metallisches Mangan, welches einfach mit Roheisen zusammengeschmolzen wird, das letztere seines Schwefels <sup>2)</sup>.

Es wurde möglichst reines Roheisen direct dargestellt durch Schmelzen von Eisen einer sehr guten Qualität mit Holzkohle. Dasselbe schmolz man mit Schwefeleisen in solchem Verhältniss, dass das Product 1,15 Proc. Schwefel enthielt. Zwei gleiche Mengen dieses Roheisens wurden in zwei Gefässe gelegt, die eine ohne jeden Zuschlag, die andere mit 6 Proc. des sogenannten metallischen Mangans, welches nach der Analyse 5,5 Proc. Kohlenstoff, 0,5 Proc. Silicium und 1,0 Proc. Eisen enthielt. Das Metall wurde eine Stunde lang flüssig erhalten und dann ausgegossen, wobei man den Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs einige Oxydation stattenden musste.

Caron stellt seine Resultate wie folgt zusammen:

---

<sup>1)</sup> Ann. des Mines, 3. s. 4. p. 244. 1833. — <sup>2)</sup> Comptes Rend. 56. p. 828. April 1863.

		Auf 100 Roheisen	
		Schwefel	Mangan
Schwefelhaltiges Roheisen (A)		1,15	
Nr. 1, dgl.	dgl., allein geschmolzen	1,14	
Nr. 2, dgl.	dgl., mit 6 Proc. Mangan geschmolzen	1,15	3,92
Nr. 1, zweite Schmelzung,	ohne Zuschlag	1,05	
Nr. 2, dgl.,	dgl.	0,10	2,81
Nr. 1, dritte Schmelzung,	dgl.	0,96	
Nr. 2, dgl.,	dgl.	0,08	1,73
A mit 10 Proc. Eisenoxyd umgeschmolzen		1,08	
A mit 10 Proc. Eisenoxyd u. 6 Proc. Mangan umgeschmolzen		0,07	1,22.

Hiernach entzog bei einfacher Schmelzung unter Luftzutritt das Mangan dem Roheisen mehr als 0,7 des Schwefels, welchen es enthielt. Nach einem nochmaligen Umschmelzen der erhaltenen Producte mit einem neuen Zuschlag an Mangan blieben nur noch Spuren Schwefel zurück. Es scheint hieraus hervorzugehen, dass das Mangan als ein Medium auftritt, durch dessen Hülfe der Schwefel oxydirt und im Zustande der schwefligen Säure entfernt wird. Caron schliesst indessen, dass ohne solche oxydirende Wirkung der Schwefel aus dem Roheisen in Gegenwart des Mangans verschwinde (*même sans affinage*); aber dieser Schluss lässt sich kaum durch die obigen Resultate rechtfertigen. Es dürfte schwierig sein, unter den von Caron beschriebenen Bedingungen die Legirung von Roheisen und Mangan eine Stunde lang geschmolzen zu halten, ohne dass Oxydation eintritt. Zu Gunsten seiner Ansicht, hinsichtlich der entschwefelnden Einwirkung des Mangans, führt Caron das Factum an, dass gewisse Eisenerze, obwohl sie mit Kupferkies durchwachsen sind, ein schwefelfreies Roheisen geben, weil sie sehr manganhaltig seien. Diese Erze werden indessen sehr sorgfältig geröstet, ehe sie der Verhüttung unterliegen, wobei der grösste Theil des Schwefels ausgetrieben wird; und hat die Abwesenheit des Schwefels im Roheisen wirklich ihren Grund in der Anwesenheit des Mangans, so muss doch die Wirkungsweise des letzteren im Hohofen eine ganz andere sein, als bei den Experimenten im Kleinen, und mag wahrscheinlich ihre Erklärung in der oben (S. 49) citirten Beobachtung Parry's finden.

[Anm. d. Bearb. Die Oxydation, welcher das geschmolzene Metall bei den Experimenten Caron's ausgesetzt gewesen ist, bedingt nicht nothwendig eine Oxydation des Schwefels und Entwicklung von schwefliger Säure. Da die Tiegelwandungen hinreichende Gelegenheit zu einer Schlackenbildung boten, so ist eine ähnliche Wirkung, wie sie im Grossen beim Hohofenprozess angenommen wird<sup>1)</sup>, nicht unwahrscheinlich. Mangan ist hiernach geneigt, bei Gegenwart von Schwefel Schwefelmangan zu bilden, welches in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen, namentlich Schwefelcalcium, von der Schlacke aufgenommen wird.]

<sup>1)</sup> Kerl's Handb. III, 43.

**Einwirkung des Phosphors auf Eisen, welches Kohlenstoff und Schwefel enthält.** Janoyer hat versucht, durch die im folgenden wiedergegebenen Experimente zu beweisen, dass Phosphor einen Theil Schwefel aus gekohltem Eisen austreibt <sup>1)</sup>).

1. 3,5 Gramm guten graphitreichen Roheisens wurden in einem mit Kohle ausgefütterten Thontiegel mit 0,14 Grm. Schwefelkies geschmolzen. Ein gut geflossener König vollständig weissen Eisens war das Product. Er liess sich ziemlich gut unter dem Hammer biegen, obschon beschrieben wird als „allein aus einer Anhäufung faseriger Krystalle von Schwefeleisen bestehend (*ce n'était qu'un amas de cristallisations filamenteuses de protosulfure de fer*)“. Es hatte ein mattes Ansehen, war schwierig im Mörser zu pulvern und plattete sich zu kleinen Schuppen auseinander. Einzelne Theile davon waren besonders dehnbar; und diese betrachtete Janoyer als Eisen im freien Zustande und als nur mechanisch mit dem Schwefeleisen gemischt. Das Product enthielt 1,714 Proc. Schwefel.

2. 3,5 Grm. desselben Roheisens wurden in ähnlicher Weise mit 4 Grm. Schwefelkies, 0,14 Grm. Knochenasche und 0,09 Grm. weissen feuerfesten Thons geschmolzen. Ein gut geflossener König vollkommen weissen Eisens wurde erhalten. Er war sehr spröde, im Mörser leicht zu pulvern und liess sich durchaus nicht unter dem Hammer biegen. Er enthielt 0,86 Proc. Schwefel, d. h. 0,228 Proc. weniger als der König vom ersten Experimente. Janoyer schreibt diesen Verlust an Schwefel der Wirkung des Kohlenstoffs zu und setzt voraus, dass dieser in Form von Schwefelkohlenstoff ( $CS_2$ ) entwichen sei. Er will auf Grund dieser Theorie erklären, wie die Benutzung eines Erzes von merklichem Phosphorgehalt im Hohefen dazu beitrage, dem Rothbruch entgegen zu arbeiten, welchen schwefelhaltige Erze, wenn sie allein verschmolzen werden, verursachen, d. h. in anderen Worten: Schwefel werde durch die Einwirkung von Phosphor ausgetrieben. Er berichtet über Erfahrungsergebnisse, welche er beim Sauerzschmelzen im Grossen gemacht habe, und giebt an, dass er durch Zuschlag von oolitischen Erzen, welche nicht mehr als 0,2 Proc. Phosphor enthielten, in einem Verhältniss, dass 0,106 Phosphor auf 240,0 reducirtes Roheisen kam, ein Product erhielt, welches ein ganz von Rothbruch freies Stabeisen lieferte; während ohne diesen Zuschlag das Roheisen, obschon es aus einer guten Qualität sowohl schwefel- als phosphorfreien Rotheisenstein dargestellt wurde, stets rothbrüchiges Stabeisen lieferte. Janoyer beruhigte sich damit, dass der Rothbruch nicht im Hohefen der dem Hohefenprozess folgenden Arbeiten entstanden sei, weil die Sorten Roheisen, das mit Zuschlag phosphorhaltiger Erze und das aus einem solchen erblasene, genau auf dieselbe Methode und bei demselben Brennumaterial in Schmiedeeisen umgewandelt waren. Uebrigens auch der Schmelzprozess unter ganz gleichen Verhältnissen ausgeführt

<sup>1)</sup> Ann. des Mines, 5. S. 6. p. 158. 1854.

worden, abgesehen von dem Zuschlag des phosphorhaltigen Erzes in den einen Falle, dessen Menge indessen nicht gross genug gewesen sei, um Kaltbruch zu erzeugen.

Auch andere Experimente wurden von Janoyer vorgenommen welche darthun sollten, dass Schwefel keinen Phosphor aus dem Eisen austreibt bei Gegenwart von Kohlenstoff.

1. 5 Grm. graues Roheisen wurden mit 0,20 Grm. Schwefelkies, 0,20 Grm. Knochenasche und 0,20 Grm. Thon geschmolzen.

2. 5 Grm. desselben Roheisens wurden mit 0,20 Grm. Knochenasche und 0,20 Grm. Thon geschmolzen.

Die Könige von beiden Schmelzungen enthielten gleiche Mengen von Phosphor.

Indem Janoyer die Anwendung phosphorhaltiger Erze als Gegenmittel gegen Rothbruch empfiehlt, empfiehlt er zugleich auch — und ist sehr weise — Vorsicht beim Gebrauch derselben <sup>1)</sup>.

Einige Bemerkungen Janoyer's über den vorliegenden Gegenstand bedürfen noch eines Commentars. Er sagt: „Man hat, in Unkenntniss der wahren Ursache, bemerkt, dass krystallinisches Eisen (*fers à facettes*) sehr leicht geschmiedet werden liesse, obschon es im kalten Zustande spröde ist. Nun muss aber dagegen behauptet werden, dass die Metallurgen sowohl mit diesem Factum als mit dessen Erklärung lange vor Veröffentlichung dieses Aufsatzes bekannt gewesen sind. Sie wussten ferner, obwohl Janoyer dies leugnet, „dass Spuren von Schwefel hinreichen, um dem Eisen nachtheilige Eigenschaften zu geben und es rothbrüchig zu machen, sie waren endlich, trotz Janoyer, nicht damit unbekannt, „dass die Aufnahme des Schwefels in das Eisen im Allgemeinen hauptsächlich während der Schmelzung des Erzes in Berührung mit mineralischen Brennstoffen stattfindet, und dass folglich grade während dieser Operation der Versuch gemacht werden sollte, den entstehenden Nachtheil zu verhindern“.

Caron bewies durch Experimente, dass Mangan keine Kraft hat, Phosphor aus Roheisen zu entfernen, wie dies in Betreff des Schwefels der Fall ist. Er machte eine Reihe von Experimenten mit Phosphoreisen ganz in derselben Art, wie die bereits oben beschriebenen mit Schwefeleisen <sup>2)</sup>.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

<sup>1)</sup> Karsten, Archiv Bd. 25. S. 672. — <sup>2)</sup> Compt. Rend. 56. S. 828.

Phosphoreisen (A) mit 0,83 Proc. Phosphor ward angewendet.

		Gehalt des Productes an	
		Phosphor	Mangan
Erste Schmelzung	a. Phosphoreisen (A) allein . . . . .	0,82	—
	b. dgl. mit 6 Proc. Mangan . . . . .	0,80	4,58
Zweite Schmelzung	a. ohne Zuschlag . . . . .	0,79	—
	b. dgl. . . . .	0,78	3,74
Dritte Schmelzung	a. ohne Zuschlag . . . . .	0,78	—
	b. dgl. . . . .	0,76	1,62
Phosphoreisen (A) mit 10 Proc. Eisenoxyd . . . . .		0,76	—
dgl. mit 10 Proc. Eisenoxyd u. 6 Proc. Mangan . . . . .		0,74	1,57.

**Spiegeleisen mit Kieselsäure in der Hitze.** Das folgende Experiment ist in des Verfassers Laboratorium von Hochstätter ange-  
 stellt worden. Charakteristisches deutsches (Siegerländer) Spiegeleisen,  
 mit 5,39 Proc. Mangan und 0,37 Proc. Silicium, wurde gepulvert; 1500  
 Grains davon mischte man mit 300 Gr. feinen weissen Sandes und erhielt  
 die Mischung, nachdem sie in einen von einem zweiten umschlossenen Thon-  
 iegel gebracht war, etwa eine Stunde lang in Weissgluth. Das Product  
 war gut geschmolzen und wog 1460 Grains. Es war mit etwas gleich-  
 falls gut geschmolzener Schlacke bedeckt. Es zeigte sich ein klein wenig  
 unheimlich, sein Bruch war eigenthümlich, so dass es schwierig ist, durch  
 diese Beschreibung ein gutes Bild davon zu geben. Man könnte ihn als  
 dig-stenglig bezeichnen. Seine Farbe war sehr dunkelgrau und, mit  
 Ausnahme einiger glänzender, hier und dort zerstreuter Punkte, matt und  
 ohne metallischen Glanz, wurde aber unter dem Polirstahl sofort glänzend  
 und metallisch. Als man ein Stück dieses Metalls nochmals, und zwar  
 unter Holzkohle in einem bedeckten Thontiegel, schmolz, war das Product  
 dieser Operation unverändert, was das äussere Ansehen betrifft, nur war  
 es nicht mehr stenglig abgesondert. Nachdem man es lange in Chlor-  
 wasserstoffsäure digerirt hatte, blieb ein voluminöser, schwarzer Rückstand,  
 der aus kohligem und kieseliger Substanz bestand. Dieser Rückstand wurde  
 mit einer Lösung kaustischen Kali's gekocht, welches eine farblose Lösung  
 hervorbrachte und folglich keine kohlige Materie aufgelöst hatte. Es  
 blieb hierbei nun wieder ein unlöslicher Rückstand, welcher schwarz und  
 nicht war und der gewaschen und bei 100° C. getrocknet wurde. Aus  
 diesem gefundenen Gewicht berechnete sich der Gesamtgehalt in der ur-  
 sprünglichen Masse zu 7,6 Proc. Das erste Product war, wie folgt, zu-  
 sammengesetzt:

Graphit . . . . .	1,61
Silicium . . . . .	2,91
Mangan . . . . .	0,99
Eisen, aus dem Verlust berechnet	94,49

---

100,00.

Es kann möglicher Weise etwas gebundener Kohlenstoff vor gewesen sein, welcher sich unter Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure mit dem Wasserstoffgas verflüchtigte, aber wenn die Menge des Kohlenstoffs in diesem allotropischen Zustande beträchtlich gewesen wäre, die Lösung in Kali eine braune Farbe gehabt haben. Hieraus lässt sich schliessen, dass durch Einwirkung der Kieselsäure auf Spiegeleisen einer hohen Temperatur das Mangan zum grössten Theil in Oxyd verwandelt wird, welches sich mit der Kieselsäure zu Schlacke verbindet, während der grösste Theil des Kohlenstoffs sich in Form von Graphit ausscheidet und durch Silicium ersetzt wird.

**Einwirkung von Kupfer auf Eisen und Mangan, welche chemisch gebundenen Kohlenstoff enthalten.** Die folgenden Experimente sind in des Verfassers Laboratorium von Richards gestellt worden. Galvanisch niedergeschlagenes Kupfer und eine charakteristische Sorte Spiegeleisen, welche 8 Proc. Mangan enthalten, wurden benutzt.

1. Es wurden angewandt:

Spiegeleisen . . .	704,2 Grains,
Kupfer . . . . .	342,6 „

Beides wurde in einen kleinen Thontiegel gebracht, letzterer in Graphittiegel gesteckt, und jedes von beiden Gefässen mit einem verschmierten Deckel versehen. Man erhitzte nun  $1\frac{1}{2}$  Stunden zu hoher Temperatur. Das Product war gut geschmolzen und bot die folgenden Charaktere dar:

Einen Kern von offenbar unverändertem Spiegeleisen; eine Lage von etwa  $\frac{1}{8}$  Zoll Dicke, welche grauem Eisen glich; in der Unterseite des unveränderten Spiegeleisens zeigten sich mehrere Punkte derselben Substanz, und eine sehr blass gefärbte Kupferschmelze. Gestalt einer dünnen Lage breitete sich über die Oberfläche aus.

In einer Höhlung auf einer Seite des Königs hatte sich etwas Graphit ausgeschieden. Nachdem dieser entfernt worden war, wurde die Schmelze gewogen, und es fand sich hierbei ein Verlust von 5,8 Grains. Der kupferige Theil des Königs enthielt 2,82 Proc. Mangan und 4,87 Proc. Eisen.

Obwohl der Kern augenscheinlich unveränderten Spiegeleisens, keine sichtbare Spur von Kupfer auf seiner Bruchfläche zeigte, so enthielt doch 2,50 Proc. davon.

2. Es wurden angewendet:

Spiegeleisen . . .	500 Grains.
Kupfer . . . . .	500 „

Die Schmelzung wurde wie beim ersten Versuche ausgeführt. Das Product war gut geschmolzen und zeigte dieselben Charaktere wie das Product Nr. 1, mit der Ausnahme, dass seine Oberfläche von Graphit bedeckt war. Nach der Entfernung des letzteren wurde die Masse gewogen und

Es sich ein Verlust von 3,4 Grains. Der kupferige Theil des Königs enthält 1,16 Proc. Mangan und 3,67 Proc. Eisen.

3. Es wurden angewendet:

Spiegeleisen . . . 334,00 Grains,

Kupfer . . . . . 666,45 „

Die Schmelzung ging in derselben Weise von Statten, wie bei Nr. 1 und 2, der erhaltene König zeigte fast genau dieselben Charaktere wie dort. Eine kleine Menge Graphit hatte sich auf der Oberfläche ausgeschieden. Nach Entfernung des letzteren fand sich bei der Wägung ein Verlust von 15 Grains.

Beim zweiten und dritten Experimente konnte die Menge des in dem unverändert zurückgebliebenen Spiegeleisen enthaltenen Kupfers nicht bestimmt werden, da es unmöglich war, jenes von dem mechanisch mit gemischtem Kupfer zu befreien.

Die Resultate mögen zusammengefasst folgendermassen erscheinen: Spiegeleisen mit 8 Proc. Mangan verlor durch Schmelzung mit der Hälfte seines Gewichts an Kupfer 1,16 Proc. Mangan, durch Schmelzung mit dem gleichen Gewicht an Kupfer 1,34 Proc. Mangan. Übrigens ist die Ausscheidung von Graphit ein interessantes Factum.

[Anm. des Bearb. Die hier von dem Verfasser erhaltenen Resultate sind von nicht unbedeutender Wichtigkeit für die Praxis. So kommt in den manganhaltigen Spatheisensteinen des Siegerlandes nicht selten Kupferkies eingesprengt vor, und der Einfluss desselben wird daher doppelt nachtheiliger sein, einentheils wegen des Schwefel-, anderentheils wegen des Kupfergehaltes. Für die Erzeugung manganhaltigen Spiegeleisens werden daher die beschriebenen Experimente die Winke geben, dass man kupferkiesfreie Erze anwende, damit verunreinigte aber ergiebiger Scheidung unterwerfe.]

**Entziehung von Silicium aus Gusseisen durch Schmelzung mit Eisenoxyd allein oder unter Zuschlag von Mangan.** Die folgenden Experimente sind von Caron <sup>1)</sup> angestellt worden, wurde dazu Gusseisen mit 0,99 Proc. Silicium benutzt.

Verhältnisse in Procenten.

	Eisenoxyd.	Metallisches Mangan.	Silicium im Product.	Mangan im Product.
1. te Schmelzung . .	a. 10	Keins	0,61	—
	b. 10	6	0,37	2,52
2. te Schmelzung . .	a. 10	Keins	0,52	—
	b. 10	Keins	0,18	1,07.

Hieraus scheint zu folgen, dass bei Gegenwart von Mangan, Eisenoxyd Silicium aus Gusseisen auszuschcheiden vermag, indem sich Manganoxydul-Silicat bildet.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 1868.

[Anm. des Bearb. Dagegen beweisen weitere Experimente, dass ohne Gegenwart des Eisenoxyds das Verhältniss sich ganz anders stellt.

Gusseisen derselben Beschaffenheit mit 0,99 Proc. Silicium wurde angewendet und zeigte folgende Erscheinungen:

Verhältnisse in Procenten.

		Silicium	Mangan
		im Product.	
Erste Schmelzung . .	a. Kieseisen allein	0,88	—
	b. desgl. mit 6 Proc. Mangan	1,30	4,77
Zweite Schmelzung . .	a. ohne Zuschlag	0,80	—
	b. desgl.	1,66	2,98

Wie man sieht, vermehrte das angewendete Mangan den Gehalt an Silicium, erstens durch den Gehalt des Mangans daran und zweitens weil das Silicium des Tiegels oxydirt wurde, was eben wegfällt, wenn man einen Zuschlag von Eisenoxyd giebt.]

**Schmelzung von Roheisen, welches Schwefel enthält, mit Roheisen, welches Phosphor enthält, ohne und mit Zuschlag von Mangan.** Auch über diesen Gegenstand sind von Caron Versuche angestellt worden <sup>1)</sup>. Er stellte sich absichtlich zwei Arten Roheisen dar, deren eines 1,04 Proc. Schwefel enthielt, während das andere einen Phosphorgehalt von 0,85 Proc. hatte. Gleiche Gewichte von beiden wurden zusammengeschmolzen und in Formen gegossen. Das Product enthielt 0,51 Proc. Schwefel und 0,42 Proc. Phosphor. Dasselbe wurde nochmals geschmolzen unter Zusatz von Eisenoxyd und enthielt darnach 0,49 Proc. Schwefel und 0,40 Proc. Phosphor. Es wurde nochmals umgeschmolzen unter Zuschlag von 6 Proc. metallischem Mangan, worauf es nur noch 0,15 Proc. Schwefel und 0,39 Proc. Phosphor zurückhielt. Hieraus schliesst Caron, dass durch einfaches Zusammenschmelzen von schwefel- und phosphorhaltigen Roheisensorten keine Verminderung im Mengenverhältniss dieser Elemente bewirkt wird.

**Kohlensaures Eisenoxydul** (*Carbonate of protoxide of iron*),  $\text{FeO}, \text{CO}_2$ . Dieses Salz kömmt häufig in der Natur vor und wird in geologischen Formationen beinahe jeden Alters gefunden. Es bildet eine der wichtigsten Eisenerze und verdient daher die besondere Berücksichtigung des Metallurgen. Es krystallisirt im rhomboëdrischen System und bildet die mit dem Namen Spathisenstein, Eisenspath oder Siderit (*sparry* oder *spathic iron-ore*) belegte Mineralspecies, welche stets einen Gehalt an kohlensaurem Manganoxydul und meist auch an kohlensaurer Magnesia und kohlensaurem Kalke aufweist. Es kommt in mehr oder weniger durchscheinenden, meist sattel- oder linsenförmig gekrümmten

<sup>1)</sup> Compt. rend. 1863. 56 S. 1017.



krystallen von gelblich-grauer oder erbsengelber Farbe mit Glas- bis erlmutterglanz vor. Häufig geht die Farbe in's Braune über in Folge theilweiser Zersetzung durch die Atmosphärien und Bildung von Eisenoxydhydrat, während die äquivalente Menge Kohlensäure ausgetreten ist. Das specifische Gewicht der natürlich vorkommenden krystallisirten Varietäten schwankt zwischen 3,70 und 3,92. Das Salz, soweit es natürlich vorkommt, gleichgültig ob krystallisirt oder amorph, ist wasserfrei. Sénaront erzeugte es künstlich als graulich-weissen Sand, welcher kaum von verdünnten Säuren angegriffen wurde, beinahe unverändert an trockener Luft blieb und sehr langsam eine blassbraune Farbe in feuchter Luft nahm. Er stellte es dar, indem er eine Mischung von schwefelsaurem Eisenoxydul und kohlensaurem Natron, oder von Eisenchlorür und kohlensaurem Kalk in hermetisch verschlossenen Glasröhren 12 bis 36 Stunden lang hohen Temperaturgraden aussetzte, und zwar die erstere Mischung einer Temperatur von 150° C. oder darüber, die letztere einer Temperatur zwischen 130° und 200° C. <sup>1)</sup>. Das Salz war um so dunkler in Farbe und um so beständiger an der Luft, je höher die Temperatur gewesen war und je länger die Erhitzung gedauert hatte. Die Form der krystallinischen Körner war deutlich rhomboëdrisch. Das krystallisirte Salz löst sich nur langsam in verdünnter Salzsäure.

Fügt man kohlensaures oder doppeltkohlensaures Kali oder Natron zu der Lösung eines Eisenoxydulsalzes, z. B. des Eisenchlorürs oder des schwefelsauren Eisenoxyduls, so bewirkt es einen flockigen weissen Niederschlag von basisch-kohlensaurem Eisenoxydulhydrat, welcher schnell Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und zuerst grün, dann braun wird. Er geht allmählich und ziemlich schnell an der Luft in Eisenoxydhydrat über. Um das genannte kohlensaure Salz künstlich darzustellen, ist es nöthig, die grösste Vorsicht anzuwenden, um bei jedem Schritte des Processes die Luft auszuschliessen. Die Lösung des Alkalis muss deshalb gut gekocht werden und die des Eisensalzes vollständig frei sein von jeder Spur Oxydsalz; das Auswaschen und Trocknen darf nur in einer Atmosphäre von Kohlensäure bewirkt werden. So bereitet zeigt es sich als grünlich-eisenes oder dunkelgrünes Pulver, welches Wasser enthält und von 24 bis zu 30 Proc. Kohlensäure <sup>2)</sup>.

Kohlensaures Eisenoxydul ist schwach in Wasser löslich, stärker in Wasser, wenn Kohlensäure zugegen ist, und so kommt es z. B. gelöst in Mineralbrunnen vor, welche bei Berührung mit der Luft einen braunen Niederschlag von Eisenoxydhydrat absetzen in Folge der Zersetzung des kohlensauren Salzes in der soeben erläuterten Weise. Eisen löst sich bei Abschluss der Luft in Wasser, welches mit Kohlensäure geschwängert ist, wobei sich kohlensaures Eisenoxydul bildet, welches in grösserem oder geringerem Grade in Lösung verbleibt; es wird Wasser zersetzt, Wasser-

<sup>1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. 3. s. 39. S. 135. 1850. — <sup>2)</sup> Gmelin, Handb. 3 208.

stoff frei gemacht, kurz die Reaction entspricht genau derjenigen, welche unter Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Eisen stattfindet.

Die Einwirkung der Hitze auf festes wasserfreies kohlensaures Eisenoxydul ist von Wichtigkeit. Erhitzt man es zur Rothgluth in einem verschlossenen Gefässe, so entweicht Kohlenoxyd- sowohl als Kohlensäuregas und der Rückstand ist magnetisch. Die Volumina dieser Gase sollen sich verhalten wie 1 : 5 und der Rückstand entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel:  $4 \text{ Fe O, Fe}_2 \text{ O}_3$ . Kalihydrat, unter Zuhülfenahme einer starken Hitze, entzieht dem kohlensauren Eisenoxydul Kohlensäure; es bilden sich kohlensaures Kali, Eisenoxydoxydul und Kohlenoxyd, welches letztere entweicht <sup>1)</sup>).

**Kohlensaures Eisenoxyd** (*Carbonate of sesquioxide of iron*)  $\text{Fe}_2 \text{ O}_3, \text{ CO}_2 + \text{aq.}$  Das Bestehen dieser Verbindung, an deren Existenz man früher zweifelte, ist neuerdings durch mehrere Beobachter festgestellt worden. Die erschöpfendsten Versuche über diesen Gegenstand dürften die von Dr. Parkman <sup>2)</sup> sein. Er stellte es dar, indem er kohlensaures Natron in geringem Überschuss zu einer Lösung reinen krystallisirten Eisen-Kali-Alauns bei gewöhnlicher Temperatur fügte. Der Niederschlag wurde nicht gewaschen, noch getrocknet, sondern einfach zwischen Blättern porösen Papiers unter einem schweren Gewicht etwa 12 Stunden lang ausgepresst, dann in noch immer feuchtem Zustande in eine Kugelhöhre von hartem Glas gebracht, und das Ganze gewogen. Hierauf wurde er in einem langsamen Strome trockner Luft verbrannt und das Wasser in einem gewogenen Chlorcalciumrohre aufgefangen. Die Kohlensäure berechnete man aus dem Verluste. Es wurde also nur das Verhältniss zwischen Säure und Base direct festgestellt. Man analysirte drei Proben auf diese Weise, die eine doppelt, und die Resultate stimmten nahe überein. Der berechnete Procentgehalt ist:

$$\text{Fe}_2 \text{ O}_3 = 78,43$$

$$\text{CO}_2 = 21,57,$$

während der mittlere Procentgehalt aus den vier Analysen ergab:

$$\text{Fe}_2 \text{ O}_3 = 79,74$$

$$\text{CO}_2 = 20,26.$$

Dieses kohlensaure Salz zersetzt sich schon, wenn man es mit Wasser auswäscht, wenn man es im Vacuum über Schwefelsäure trocknet oder es stehen lässt.

<sup>1)</sup> Glasson, L. n. K. Jahresb. 1847—1848. — <sup>2)</sup> American Journ. of Science and Arts, 34, p. 321. 1862.

## Eisen und Wasserstoff.

Eine Verbindung von Eisen und Wasserstoff ist von Wanklyn und rius beschrieben worden <sup>1)</sup>. Sie wird dargestellt durch Einwirkung Eisenjodür auf Zinkäthyl, wobei sich ausserdem noch Zinkjodid und Gas erzeugen. Die folgende Formel stellt die Reaction dar:



Die Verbindung wird als schwarzes, metallischem Eisen ähnliches beschrieben, welches reines Wasserstoffgas entwickelt, sobald es erhitzt wird. Vor Feuchtigkeit geschützt lässt sie sich ohne Verunreinigung aufbewahren; aber bei Zusatz von reinem Wasser entweicht sofort Wasserstoff, während sich Eisenoxydul bildet. Chlorwasserstoffsäure zerlegt das Wasserstoffeisen unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung Eisenchlorür. Seine Zusammensetzung ist übrigens noch nicht hinreichend festgestellt.

### Einwirkung verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure auf Roheisen.

**Weisses Roheisen.** Wenn weisses Roheisen der lösenden Einwirkung verdünnter Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure unterworfen so entwickelt sich stinkendes Wasserstoffgas, und ein leichter unlöslicher Rückstand, welcher im feuchten Zustande dunkelbraun, im trocknen Zustande weisslich, wird erhalten. Die Producte dieser Einwirkung sind bisher nicht hinreichend untersucht worden, obschon sie ein viel versprechendes Feld für Forschungen, besonders für den sogenannten organischen Chemie bieten.

Der eigenthümliche Geruch des Wasserstoffgases ist im Wesentlichen der Gegenwart von Kohlenwasserstoffgas zugeschrieben worden. Der Verfasser hat in dieser Beziehung einzelne Versuche angestellt, die hier mitgeteilt werden sollen, um dadurch andere Chemiker zur Weiterverfolgung derselben anzuspornen. Schrötter fand, dass, wenn er das Wasserstoffgas durch Schwefelsäure gehen liess, sich eine dunkelbraune, ölige Substanz absetzte, von der er indessen, wie es scheint, niemals mehr als einen Tropfen erhielt. Der Verfasser stellte 1 bis 2 Unzen dieser Substanz nach Schrötter's Methode dar, indem er verdünnte Schwefelsäure auf piegeleisen wirken liess, unter Anwendung von geringer Wärme, so-

<sup>1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. 3. s. 64. p. 483. 1862.

bald letztere nöthig war. Die Operation wurde viele Tage hindurch fortgesetzt, während welcher Zeit sich ungefähr 12 Pfund Spiegeleisen lösten. Die Schwefelsäure wurde braun und zeigte dieselbe optische Erscheinung, wie eine wässrige Lösung von schwefelsaurem Chinin oder ein wässriger Auszug von Kastanienrinde; sie hatte einen starken, charakteristischen Geruch, der sehr dem des Petroleums glich. Nach Verlauf von wenigen Tagen, nachdem man mit Durchleiten des Gases aufgehört hatte, schied sich eine ölartige Flüssigkeit von hellbrauner Farbe ab und sammelte sich an der Oberfläche der Säure. Sobald die Säure gesättigt schien, wurde sie abgegossen und durch frische ergänzt. So wurde eine beträchtliche Menge dieses Oeles erzeugt und für sich aufbewahrt. Die braune Säure wurde von Zeit zu Zeit und allmählig in ein grosses Volumen kaltes Wassers gegossen, welches sich in einem, gleichfalls von kaltem Wasser umgebenen Becherglase befand. Es entstand eine schmutzige hellbraune Flüssigkeit, welche sich, nachdem sie etwa 12 Stunden stehen gelassen war, klärte, während eine Lage dunkelfarbigem Oel sich auf der Oberfläche sammelte. Die geklärte Säure darunter hatte eine tiefe bräunlich-rothe Farbe. Diese Säure wurde mit einer Pipette abgezogen und das darüber schwimmende Oel gesammelt.

**Das Oel.** In geringen Mengen angesehen, zeigte das Oel eine dunkel grünliche Farbe. Sein Geruch gleicht ein wenig dem des Petroleums; es entwickelt aber auch den Geruch nach schwefliger Säure, den es indessen verliert, sobald man kohlen-saures Natron hinzufügt. Es brennt mit leuchtender, russender Flamme. Es löst sich sofort in kaltem Aether, mit dem es eine dunkelbraune Lösung bildet; aber es löst sich nicht merklich in kaltem Alkohol. Etwas hellbraune flockige Substanz war in dem Oel zerstreut — vielleicht ein Oxydationsproduct, da bei dem Process des Sammelns die Luft freien Zutritt zu dem Oele hatte. Einige wenige Tropfen des Oels, welche man auf Glas der Luft ausgesetzt stehen liess, wurden klebrig und verharzten offenbar.

Neben dem hellbraunen Oel wird eine beträchtliche Menge eines dicken schwarzen Oels erzeugt, aus dem, wenn man Schwefelsäure hinzufügt, beim Stehen ein beinahe farbloses Oel an die Oberfläche kommt. Das dunkle Oel brennt mit russender Flamme.

Mischt man das hellbraune Oel mit etwas kohlen-saurem Natron und unterwirft es dann einer theilweisen Destillation in einem Strome von Kohlen-säure, so erhält man verschiedene durchsichtige und farblose Producte, deren Siedepunkte zwischen 200 und 270° C., auch noch höher liegen. Diese Producte zeigen besondere Gerüche. Das zuletzt übergehende wurde von Tookey analysirt und stellte sich als isomer mit dem ölbildenden Kohlenwasserstoffgas heraus.

Uebrigens ist es nicht unwahrscheinlich, dass das oder die Kohlenwasserstoffe, welche aus dem Spiegeleisen erzeugt wurden, durch Einwirkung der Schwefelsäure zersetzt worden waren. Ein Theil wurde nicht

erdestillirt und dieser war blassgelb, ölig in Consistenz, im Aeussern dem Olivenöl gleichend.

Man liess das Gas auch durch absoluten Alkohol streichen, welcher den hässlichen Geruch gleich dem des Gases annahm. Endlich liess man dasselbe noch durch ein mit einer Mischung gestossenen Eises und verdünnter Schwefelsäure umgebenes Glasrohr gehen, ohne dass es gelang, eine merkliche Menge davon zu condensiren.

**Der unlösliche Rückstand.** Derselbe ist im trocknen Zustande voluminös, ausserordentlich leicht, von graulich brauner Farbe und eigenthümlichem Geruch. Wird er in einem Probirröhrchen schwach erhitzt, so entwickelt er weissen Dampf, der sich zu öligen Tropfen condensirt. Die hierbei zurückbleibende Substanz entzündet sich bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur und verbrennt wie Zunder. Kocht man ihn mit einer Lösung von Kali, so erhält man eine braune Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, aus welcher durch Zufügung von Säure im Ueberschuss eine braune flockige Substanz niedergeschlagen wird. Wäscht man diese Substanz und trocknet sie, so zeigt sie sich dunkelbraun und glänzend.

**Graues Roheisen.** Der unlösliche Rückstand, welchen man erhält, wenn verdünnte Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure auf graues Roheisen eingewirkt hat, besteht zum grössten Theil aus Graphit; es kann mit Grund angenommen werden, dass nicht selten auch krystallisirtes Silicium dabei ist, da sich dieses Element während des Erstarrens des Eisens als Kohlenstoff ausscheiden kann, ähnlich wie es sich bei seiner Darstellung nach Deville's Process (S. 107) beim Erstarren von Zink ausscheidet. Das Silicium Richter's von Leoben ist bereits oben (S. 169) besprochen worden. T. H. Henry will gleichfalls krystallisirtes Silicium zwischen den graphitischen Schuppen des Rückstandes gefunden haben, welchen er durch die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Roheisen erhielt. Vor einiger Zeit erhielt der Verfasser schöne Proben Graphit in rosen Blättern durch W. Child, seinem früheren Schüler, jetzigen Chemiker auf den Dowlais-Eisenwerken. Ein Theil derselben wurde in Chlorwasserstoffsäure eine beträchtliche Zeit lang digerirt, wonach einige Klümpchen von scheinbar schlackiger Masse ungelöst mit dem Graphit zurückblieben. Dieser Rückstand wurde gut mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und in (in einem Goldtiegel) geschmolzenes Kali geworfen; es folgte starkes Aufschäumen, veranlasst durch die Entwicklung von Gas, welches sich an der Oberfläche wie Wasserstoff entzündete. Man fügte nach und nach mehr Kali hinzu und hielt die Masse geschmolzen, bis die Gasentwicklung aufhörte. Wurde natürlicher Graphit auf gleiche Weise behandelt, so zeigte sich nicht das geringste Aufschäumen. Der Verfasser hält daher die beschriebene Reaction für eine Folge der Gegenwart freien Siliciums.

1817 veröffentlichte der verstorbene Professor Daniell einen Aufsatz über „Die mechanische Structur des Eisens, welche durch Lösung aufgedeckt wird, und über die Verbindungen des Kiesels (Silix) im Roheisen“ <sup>1)</sup>. Ein Würfel grauen Roheisens wurde in verdünnte Chlorwasserstoffsäure getaucht, nach geschieder Sättigung der Säure wieder herausgenommen und untersucht. Sein Volumen schien nicht abgenommen zu haben, aber er bestand aus einer weichen, schwammartigen Substanz. Eine Probe weissen Roheisens von strahligem Bruche wurde ebenso behandelt. Sie erforderte dreimal so lange Zeit, um die Säure zu sättigen, als für das graue Eisen nothwendig gewesen war. Die schwammige Masse von diesem Metall liess sich leicht mit dem Messer schneiden; sie war dunkelgrau und dem Graphit etwas ähnlich. Eine Probe derselben, auf Fliesspapier zum Trocknen gebracht, erhitzte sich nach Verlauf einer Minute freiwillig und rauchte. In einem Falle, in dem eine beträchtliche Menge davon zusammengehäuft worden war, entzündete sie sich und sengte das Papier. Diese Eigenschaften zeigten sich noch in derselben Stärke, nachdem man die Substanz Tage, ja Wochen lang in der Eisenlösung oder in Wasser aufbewahrt hatte. Etwas davon, welches drei Monate lang mit einer Lösung schwefelsauren Eisenoxyduls bedeckt stehen gelassen worden war, und zwar frei in einer offenen Schale, steigerte die Temperatur, als man es auf Fliesspapier sammelte, um 20°. Es absorbirte Sauerstoff und wurde sehr heiss, ohne aber sich äusserlich zu verändern. Setzte man es der Einwirkung von Chlor aus, so erhitzte es sich gleichfalls sehr und bildete eine gelbe Flüssigkeit. Ein Theil der Substanz wurde, nachdem er vollständig in Chlorwasserstoffsäure digerirt, gewaschen etc. worden war, mit 200 Grains reinen Natrons in einem Silbertiegel zu schwacher Rothgluth erhitzt. Eine Gasexplosion trat ein und der Tiegel wurde sofort vom Feuer genommen. Das Product wurde mit Wasser behandelt. Der unlösliche Rückstand, in Chlorwasserstoffsäure digerirt, gewaschen und getrocknet, glich im Aeusseren dem Eisenglimmer (glimmerigem Rotheisenerz). Die wässerige Lösung, mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und verdampft, gelatinirte und liess charakteristische Kieselsäure zurück.

Calvert hat den Rückstand geprüft, welcher hervorgebracht war durch die ununterbrochene zweijährige Wirksamkeit von verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder von Essigsäure auf Würfel grauen Gusseisens. Er wog ungefähr 22 Proc. des ursprünglich angewandten Metalls. Setzte man ihn der Luft aus, so wurde er schnell heiss, in Folge der Oxydation des darin enthaltenen Eisens — nach Calvert's Ansicht. Folgendes sind die Analysen des Gusseisens und des Rückstandes <sup>2)</sup>:

<sup>1)</sup> The Journal of Science and the Arts. 2. p. 278. — <sup>2)</sup> Jahresbericht. Wagner. 1861. S. 24.

	Gusseisen.	Rückstand.
Kohlenstoff . . . . .	2,900	11,020
Stickstoff . . . . .	0,790	2,590
Silicium . . . . .	0,478	6,070
Eisen . . . . .	95,413	79,960
Schwefel . . . . .	0,179	0,096
Phosphor . . . . .	0,132	0,059
Verlust . . . . .	0,108	0,205
	<u>100,000</u>	<u>100,000</u>

Uebrigens ist dieser Rückstand bisher noch nicht genau genug untersucht worden.

### Einwirkung von Seewasser auf Roheisen.

Wenn Roheisen lange der Einwirkung des Seewassers ausgesetzt bleibt, so verwandelt es sich in eine graue, schwammige, leichte Masse. Der Verfasser besitzt eine Probe dieser Art, welche einen Theil einer Kanonenkugel bildete, die aus dem Hafen von Falmouth gefischt wurde, wo sie, wie es scheint, viele Jahre lang gelegen hatte. In alten Eiseneroschlacken findet man Kugeln, deren Metall durch eine ähnliche Masse ersetzt ist. Diese Veränderung ist übrigens auch in weiteren Kreisen bekannt.

Fünfundzwanzig Jahre nach dem Versinken eines Kriegsschiffes bei Carlsrona, als man die gusseisernen Kanonen, mit denen es bewaffnet gewesen war, wieder heraus und fand sie bis auf ein Drittheil verändert in eine graue, röhre, graphitische Masse. Als diese eine Viertelstunde lang der Luft ausgesetzt gewesen war, wurde sie so heiss, dass man sie nicht anfassen konnte und das Wasser, womit sie imprägnirt war, sich in Dampf veränderte. Berzelius, welcher dies mittheilte, glaubte, dass das Eisen durch die vereinigte Einwirkung des Sauerstoffs und der Kohlensäure allmählig in ein kohlen-saures Salz umgewandelt und auf diese Weise gelöst und verschwunden sei <sup>1)</sup>. Wilkinson hat folgende ähnliche Fälle gesammelt und berichtet <sup>2)</sup>. Viele Schiffe der spanischen Armada versanken an der Küste von Mull in Schottland; 1740 wurden einige Kanonen eines dieser Schiffe, mit Namen Florida, emporgehoben. Man fand sowohl Messing- als Guss-eisenkanonen; als man an den letzteren, welche tief bis ins Innere zertrümmert waren, zu schaben begann, wurden sie so heiss, dass man sie nicht mehr anfassen konnte. Sie verloren indessen diese Eigenschaft nach 2 oder

<sup>1)</sup> Tr. 2. p. 696. — <sup>2)</sup> On the extraordinary effect produced on Cast-iron by the action of Sea-water. Engines of War. By Henry Wilkinson. London. 1841. p. 238.

3 Stunden, welche sie der Luft ausgesetzt blieben, und es zeigte sich kein Unterschied im Aeussern der Substanz vor und nach dieser Erhitzung. „Die Einwohner von Mull und alle, welche diese Erscheinung beobachteten, waren, wie sich natürlich voraussetzen lässt, sehr erstaunt, und da sie selbst das Geheimniss nicht aufzuklären vermochten, so wandten sie sich an den Schiffsarzt, als den wissenschaftlichsten Mann, der zugegen war; aber auch dieser konnte keine rechte Erklärung für diese ungewöhnliche Erscheinung finden und sagte, dass, obgleich die Geschütze beinahe 200 Jahre in der See gelegen hätten, sie doch, seit sie in der Hitze des Gefechtes niedersanken, nicht Zeit genug zum Abkühlen gehabt haben müssten!“<sup>1)</sup> Bei einem Seegefechte mit den Franzosen bei Portsmouth im Jahre 1545 sank in Folge seiner Ueberlastung mit schwerem Geschütz das englische Schiff Mary Rose und mit ihm die ganze Mannschaft von beinahe 600 Mann. Am 16. Juni 1836 wurde ein Vierundzwanzigpfünder, ein Bronzegeschütz, 11 Fuss lang, welches zu diesem Schiffe gehörte, mit Hülfe von Taucherapparaten an's Tageslicht gebracht. In diesem Geschütze befand sich eine gusseiserne Kugel, welche, als sie an die Luft kam, beinahe rothglühend wurde und zu Stücken zerfiel. Zu gleicher Zeit, schreibt Wilkinson, wurden vier Bronze- und drei Eisenkanonen aus dem Wrack der Mary Rose heraufgeschafft. Die Eisengeschütze waren von alter Construction, gebildet aus Eisenstäben, die mit Eisenringen zusammengehalten wurden, und alle waren geladen; aber die Kanonen, welche aus Schmiedeeisen angefertigt waren, zeigten nicht dieselben Erscheinungen wie die gusseisernen Kugeln. Diese letzteren, welche nach ihrem Durchmesser zu schliessen 30 Pfund gewogen haben mussten, waren auf ungefähr 19 Pfund reducirt. Diejenigen von 8 Zoll Durchmesser oder 70 Pfund wogen nur noch 45 Pfund, obschon ihr äusseres Ansehen ganz das eines ordentlichen Geschosses war, bis sie, der Luft ausgesetzt, rothglühend in Stücke zerfielen.

<sup>1)</sup> Wilkinson, p. 239.



## Legirungen des Eisens.

Unsere Kenntniss von den Legirungen des Eisens ist sehr unvollkommen. Zwar giebt es zahlreiche Mittheilungen hinsichtlich der Gegenwart verschiedener Metalle im Eisen und Stahl, aber nur wenige dieser Mittheilungen beziehen sich auf Legirungen mit reinem oder selbst nur verhältnissmässig reinem Eisen. Es soll das vorhandene Material hier in der Weise ungeordnet werden, dass Legirungen mit reinem Eisen, solche mit Stahl und solche mit Roheisen getrennt bleiben, und um dies Capitel möglichst abzuschliessen, soll von dem im ersten Bande dieses Werkes verfolgten Plane abgegangen werden, wonach stets nur die Legirungen des vorliegenden Metalls mit den bereits abgehandelten Metallen der Betrachtung unterliegen sollten. Wo wir es mit drei- oder mehrfachen Legirungen zu thun haben, soll die folgende Anordnung befolgt werden: Es seien die Legirungen des Eisens mit den Metallen *a*, *b*, *c*, *d* u. s. w. zu erörtern, so werden diejenigen mit *a* und *b* unter denen mit *b*, die mit *b* und *c* oder *a*, *b* und *c* unter denen mit *c* und so fort behandelt werden.

## Eisen und Kupfer.

Rinmann erhitzte in einem Gebläseofen heftig einen Tiegel, welcher eine Mischung von 5 Theilen Eisen und 1 Theil Kupfer in Gestalt von Streukupfer (*copper rain*) enthielt <sup>1)</sup>. Das Product war ein gut geschmolzener, convexer König, von etwas geringerem Gewichte, als das der angewendeten Metalle zusammen gewesen war. Er zeigte sich hart, zähe und liess sich nur mit Schwierigkeit brechen, sein Bruch war weiss mit schwarzen Punkten ohne äussere Anzeichen von Kupfergehalt, ausser einer hier und dort oberflächlich auftretenden Kupferhaut <sup>2)</sup>. Rücksichtlich der Wirkung des Kupfers auf Eisen sind, wie Karsten bemerkte, Rinmann's Angaben widersprechend. An einer Stelle sagt derselbe, aus Unwissenheit glaube man, Rothbruch des Eisens werde besonders durch Kupfer bewirkt, ja einzelne Ausländer seien so einfältig, anzunehmen, dass schwedisches Eisen im Allgemeinen Kupfer enthalte und deshalb rothbrüchig sei <sup>3)</sup>; während er an einer anderen Stelle schreibt, es könne nicht gegolten werden, dass die Gegenwart von Kupfer im Stabeisen unheilbaren Rothbruch hervorbringe <sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Band I. S. 340. — <sup>2)</sup> Rinmann, Geschichte des Eisens. I. S. 464. — <sup>3)</sup> Op. cit. p. 462. — <sup>4)</sup> Op. cit. p. 388.

Mushet stellte Experimente über die Ausführbarkeit an, Eisen und Kupfer zu legiren, und kam zu folgenden Schlüssen: Reines Schmiedeeisen kann mit Kupfer in jedem Verhältniss legirt werden, bis die Gewichtstheile des Eisens und Kupfers gleich sind, ja sogar bis erstere überwiegen. Die Intensität der Kupferfarbe nimmt zu, bis die Mengen beider Metalle gleich sind; dann wird der Bruch in eben dem Grade blasser, wie die Eisenmenge die des Kupfers überwiegt. Bei 50 Proc. Eisengehalt besitzt die Legirung grosse Festigkeit; mit der Eisenmenge nimmt zwar die Härte zu, die Festigkeit aber ab, und beim Anhauen mit dem Meissel spaltet das Metall vorweg <sup>1)</sup>. Die Angabe hinsichtlich der Intensitätsnahme der Kupferfarbe stimmt, wie sogleich gezeigt werden soll, nicht mit des Verfassers Erfahrung überein.

Nach Karsten kann Eisen nur eine gewisse, wahrscheinlich nur sehr wenige Procente betragende Menge Kupfer aufnehmen und kann umgekehrt das Kupfer nur mit einer geringen Quantität Eisen sich verbinden <sup>2)</sup>. Nach ihm scheint das Kupfer auf die magnetische Eigenschaft des Eisens sehr wenig zu wirken, da das Vorhandensein selbst geringer Eisenmengen im Kupfer durch den Magneten erkannt werden können. Karsten, nachdem er sich über die Verschiedenartigkeit der Meinungen hinsichtlich der Wirkung eines Kupfergehalts auf die Eigenschaften des Eisens ausgelassen hat, giebt als allgemeine Meinung praktischer Eisenhüttenleute die, dass Kupfer Eisen rothbrüchig mache. Zur näheren Prüfung der verschiedenen Meinungen über den Einfluss des Kupfers auf das Eisen, liess er in Oberschlesien Frischversuche im Grossen anstellen. Bei dem ersten Frischversuche ward nur  $\frac{1}{2}$  Proc. Kupfer als Zusatz angewendet. Die Flamme zeigte sich während der ganzen Dauer des Frischprocesses lebhaft grün. Die Luppe verhielt sich bei dem Zängen sehr derb, gar und rein; das Eisen schmiedete sich recht gut, bekam keine Kantenbrüche, hielt auch die Proben gut aus, und das Kupfer schien nicht den mindesten Rothbruch bewirkt zu haben. Der Versuch ward daher mit einem Kupferzusatz von 1 Proc. wiederholt. Hier zeigte sich, dass das Eisen von der Luppe nicht gut schweissen wollte, dass die Stücke eine drei-, vier-, auch fünfmalige Hitze erhalten mussten, und dennoch stellenweise ungans blieben. Ward ein Stab in dem Augenblick, als er eine starke Hitze erhalten hatte, ins Wasser gesteckt, so schlug eine grün gefärbte Flamme aus dem Eisenstabe auf. Bei dem Probiren der acht Stäbe, welche aus dieser gut gefrischten Luppe ausgeschmiedet wurden, hielten nur sechs die Proben aus, die anderen beiden zersprangen an den Stellen, wo sich Kantenbrüche gezeigt hatten. Wenn also das Stabeisen auch keine bedeutend geringere Festigkeit als sonst gewöhnlich zeigte, so war doch die Schweissbarkeit durch den Kupferzusatz von 1 Proc. bedeutend vermindert. Die Analyse zeigte, dass das Stabeisen 0,286 Proc. Kupfer aufgenommen hatte. Karsten schliesst hieraus, dass das Kupfer auf die Festigkeit

<sup>1)</sup> Phil. Mag. 6. p. 81. 1835. — <sup>2)</sup> Eisenhüttenkunde. I. S. 498 n. f.

des Eisens nicht in dem hohen Grade, als gewöhnlich behauptet werde, schädlich einwirke, obgleich es dieselbe in einem höheren Grade — wegen in diesen Verhältnissen — vermindere, als der Phosphor. Karbon führt schliesslich das merkwürdige Verhalten des kupferhaltigen Eisens gegen Säuren an, indem dasselbe, unter ganz gleichen Umständen, wenigstens sechsmal mehr Zeit zur Auflösung in Schwefelsäure und Königswasser erfordere, als das reine Stabeisen.

Nach Professor Eggertz in Fahlun, zeigt Schmiedeeisen mit 0,5 Proc. Kupfer nur Spuren von Rothbruch <sup>1)</sup>.

Longmaid nahm ein Patent auf die Legirung von  $\frac{1}{2}$  bis zu 1 Pfd. Kupfer zu 20 Ctr. Eisen <sup>2)</sup>. Das Kupfer wird in das geschmolzene Roheisen beim Fein- oder Frischprozess gebracht. Der Patentinhaber giebt an — was indessen wohl nur Wenige glauben werden — dass das so erzeugte Eisen einen höheren Grad der Härte besässe, während es die Dehnbarkeit unverändert beibehalten habe. — Bis jetzt scheint wenigstens die Wahrheit dieser Behauptung noch durch Nichts bestätigt worden zu sein.

Folgende Experimente, Eisen und Kupfer zu legiren, wurden in des Verfassers Laboratorium von Richardson angestellt. Dicker Eisendrath und galvanisch niedergeschlagenes Kupfer in kleine Stücke geschnitten, bildeten das Material. Die Schmelzung geschah unter einer Glasdecke in Thontiegeln mit verschmierten Deckeln.

1. 200 Grains Eisen und 1000 Grains Kupfer. Das Product war ein gut geschmolzener König, welcher 8 Grains weniger als die angewandten Metalle wog. Er hätte ungefähr 16,6 Proc. Eisen enthalten müssen. Er war äusserlich kupferfarben, seine Oberfläche platt mit abgerundeter Kante; es zeigten sich keine Auswüchse, aber an einer Stelle nahe dem Rande war eine leichte Einsenkung zu bemerken, in welcher, wie sich durch die Lupe erkennen liess, das Metall aus einer schwammartigen Anhäufung sehr kleiner verwirrt-krystallinischer Partikeln bestand. Das Product war viel härter und zäher als Kupfer und wurde mit einem Hartmeissel fast ganz durchgetheilt, ehe es in zwei Stücke zersprang. Es liess sich von Flusspath, aber nicht von Kalkspath ritzen. Der Bruch war von kupferrother Farbe, indessen etwas blasser als der von hammergearem Kupfer. Die Structur erschien feinkörnig oder glänzend und seidenartig, je nach der Stellung gegen das auffallende Licht; bei schwacher Vergrösserung unter dem Mikroskop erschien es homogen. Es gelang nicht, ein Stück dieses Metalls in Drath auszuziehen, wahrscheinlich in Folge des Mangels an Homogenität. Die Zähigkeit des erhaltenen Productes war erstaunlich gross. Es liess sich unter dem Hammer bei dunkler Rothgluth ausplatten, aber spaltete zugleich. Es braucht übrigens kaum bemerkt zu werden, dass Versuche mit einem so kleinen Stücke kei-

<sup>1)</sup> Jahresber., Wagner. 1862. p. 9. — <sup>2)</sup> A. D. 1861. No. 1863.

nen hinlänglichen Anhalt für die Eigenschaften bei der Verarbeitung in Grossen abgeben können.

2. 300 Grains Eisen und 1000 Grains Kupfer. Bis auf 55 Grain Eisen, welche ungeschmolzen zurückblieben, war der König gut geschmolzen. Der Verlust betrug 22 Grains. Der Bruch hatte eine blasser kupferrothe Farbe als der von No. 1. Das Metall war körnig-krystallinisch und erschien homogen, wenigstens gelang es nicht unter der Lupe gesonderte Punkte von Eisen zu entdecken. Es war nicht so zähe als No. 1. Sein Eisengehalt betrug ungefähr 20 Proc., wenn man den ungeschmolzenen Theil abzieht.

3. 700 Grains Eisen und 700 Grains Kupfer. Der Verlust war 80 Grains. Der König war gut geschmolzen. Er hatte eine hellrothe Kupferfarbe, war sehr spröde und im Bruche feinkörnig. Der Eisengehalt betrug ungefähr 50 Proc.

4. 700 Grains Eisen und 500 Grains Kupfer. Der Verlust betrug 6 Grains. Der König war gut geschmolzen. Die Oberfläche war in der Mitte sehr schwach concav. Sie hatte die Farbe des Eisens und das Aussehen, als ob sie mit diesem Metall dünn plattirt worden wäre; unter der Lupe konnte man hier überall Andeutungen von Krystallisation erkennen, etwa wie die, welche Salmiak auf Glas verdampft zurücklässt. Diese Plattirung von Eisen (um so zu sagen) erstreckte sich rund um die Kanten herum nach abwärts, aber nur unregelmässig über die Unterseite des Königs. Das Metall war sehr spröde. Der Bruch war in Farbe ähnlich dem von Nr. 3, uneben und sehr entschieden krystallinisch; unter der Lupe konnte man bemerken, dass er aus einer Anhäufung von Krystallen, ähnlich den oben erwähnten von Salmiak, bestand; es zeigten sich Anzeichen von Spaltungsflächen beträchtlicher Grösse, die nicht glatt waren, sondern offenbar aus sehr kleinen parallelen Facetten bestanden und eine Art von glimmerigem Glanz hervorriefen, wenn man das Stück gegen das auffallende Licht wendete und drehte. Das Metall enthielt ungefähr  $58\frac{1}{4}$  Proc. Eisen.

5. 800 Grains Eisen und 200 Grains Kupfer. Der Verlust betrug nur 2 Grains. Der König war gut geschmolzen. Das Metall war ausserordentlich spröde. Der Bruch hatte eine blass kupfergraue Farbe, deren Nüance mit der Richtung des auffallenden Lichtes wechselte; er war körnig krystallinisch und zeigte den glimmerigen Effekt in weit höherem Grade als der von Nr. 4. Kupferrothe Theilchen traten hier und da auf, vorzüglich aber am unteren Theile des Königs. Unter einem schwach vergrössernden Mikroskop bot der Bruch viel Interessantes dar; er zeigte sich als zusammengesetzt aus eisengrauen, glimmerartigen Schuppen, gemischt mit rothen, kupferartigen Theilchen. Das Metall enthielt 80 Proc. Eisen.

Sämmtliche hier beschriebene Metallkönige wirkten stark auf die Magnetnadel.

Mushet erhielt folgende Resultate, als er Kupfer mit Stahl und Roheisen schmolz <sup>1)</sup>.

Stahl mit 5 Gewichtsprocenten Kupfer geschmolzen, wurde bedeutend härter, unbrauchbar für Zwecke, für welche es einer Schmiedung unterliegen musste, und unfähig scharfe Kanten anzunehmen. Der Guss der Legirung war krystallisirt wie Gussstahl und zeigte keine Spur von Kupfer, weder an der äusseren Fläche noch auf dem Bruche. Stangenstahl mit 10 Gewichtsprocent Kupfer <sup>2)</sup> geschmolzen gab einen Einguss, der äusserlich dem vorigen ähnlich war, aber keine so entschieden strahlige Krystallisation zeigte. Er war hart und spröde, und auf dem Bruche konnte man sehr kleine Pünktchen von Kupfer erkennen.

Ein Einguss (Gussstück), welchen man durch Zusammenschmelzen von Stahl mit 20 Gewichtsprocent Kupfer erhielt, erschien, wenn man ihn feilte, kupferroth an der unteren, und stahlfarbig an der oberen Seite. Der Bruch war gleichförmig körnig. Stahl mit  $\frac{1}{3}$  seines Gewichts Kupfer geschmolzen, gab einen Einguss, dessen unterer Theil ganz aus Kupfer bestand; auf der Bruchfläche zeigte sich Kupfer in Streifen und Knoten.

Weisses Roheisen zeigte beinahe dieselben Resultate, wenn es mit ähnlichen Gewichtsmengen Kupfer zusammengeschmolzen wurde; aber die Tendenz des Kupfers sich auszuschcheiden erschien grösser, sobald dessen Menge 5 Proc. überstieg.

Graues Roheisen Nr. 1 mit 5 Proc. Kupfer geschmolzen zeigte Flecken von Kupfer auf der unteren Seite des Eingusses sowohl, als auf der Oberfläche. Bei 10 Proc. Kupfer setzte sich dasselbe in Blättern an der Aussenseite des Roheisens an, und bei 20 Proc. hatte sich ein zusammenhängender Kupferkönig unter dem Roheisen auf dem Boden des Tiegels abgeschieden. Mushet zog den Schluss, dass sich Kupfer mit Eisen in dem Verhältniss vereinigt, wie letzteres frei von Kohlenstoff ist.

Faraday und Stodart schmolzen Stahl mit 2 Proc. Kupfer, ohne dass es ihnen gelang, hierdurch die Qualität des Metalls zu verbessern <sup>3)</sup>. Sie stellten die Experimente auf folgende Weise an: Um Resultate in rösserem Maassstabe zu erhalten, operirten sie in einem Sheffielder Gussstahlöfen. Der Stahl und die Legirungsmetalle wurden in möglichst weckmässiger Form abgewogen, einem intelligenten und zuverlässigen Werkführer anvertraut, welcher allein darauf zu sehen hatte, dass Alles richtig in den Tiegel gepackt, letzterer in den Ofen gebracht wurde, und dass das Metall eine beträchtliche Zeit in dünnem Flusse verharrte, ehe man es in eine Form ausgoss. Das Gussstück (der Einguss) wurde dann zur Schmiede gebracht und in Stäbe von passenden Dimensionen geschmiedet bei einer Temperatur, die nicht höher war, als

<sup>1)</sup> Phil. Mag. s. ob. — <sup>2)</sup> Durch einen Druckfehler ist bei der Beschreibung des zweiten Versuches wahrscheinlich Kupfer und Eisen verwechselt worden. — <sup>3)</sup> The Quarterly Journal of Science, Literature, and the Arts, 9. p. 329. 1820. Philos. Trans. 1822. p. 266.

gerade genügte, um das Metall unter dem Hammer bearbeiten zu können. Das fertige Product wurde mechanisch und chemisch geprüft und mit den im Laboratorium, also im Kleinen erhaltenen Producten verglichen. Aeusseres Ansehen und Textur einer unter dem Hammer gebrochenen Probe gaben schon Anhaltspunkte zur Beurtheilung der allgemeinen Vorzüge oder Nachtheile; Härte, Festigkeit und andere Eigenschaften wurden dann durch verschiedene Versuche festgestellt, nachdem die Legirung in eine richtige Form, etwa die eines Werkzeugs, gebracht, hinlänglich gehärtet und getempert war <sup>1)</sup>).

Stengel hat einen Aufsatz veröffentlicht über den Einfluss des Schwefels, Siliciums und Kupfers auf die Güte des Eisens und Stahls <sup>2)</sup>; da er aber immer nur die Gewichtsverhältnisse der genannten Elemente bestimmte, so dürfen die aus seinen Resultaten gezogenen Schlüsse nur mit Kritik aufgenommen werden. Nichtsdestoweniger sind diese Resultate so wichtig, dass sie verdienen ausführlich mitgetheilt zu werden, besonders als ja mit Recht in neuester Zeit auch von den praktischen Eisenhüttenleuten Gewicht auf die Analyse der verschiedenen Eisenarten des Handels gelegt wird, um mit ihrer Hülfe die Gründe für oft merkwürdige Unterschiede in der Qualität zu finden.

#### Uebersicht der Resultate Stengel's.

Das Zeichen — zeigt an, dass auf das Element geprüft wurde, ohne es zu finden; das Zeichen ..., dass darauf nicht geprüft wurde.

#### E i s e n

Nr.	S Procent	Si Procent	Cu Procent	Erzeugungsort.
1	0,002	0,056	—	Saarbrücker-Revier.
2	0,004	0,048	0,07	Aus der Eifel.
3	0,013	0,050	—	Englisches gepuddeltes Eisen.
4	0,016	0,076	—	Halberger Hammer, b. Saarbrücken.
5	0,116	0,192	—	Von Bonn; Erzeugungsort unbekannt.
6	0,018	0,038	0,21	Gepuddeltes Eisen, von der Alf, bei Kochem.
7	0,015	0,096	0,44	Siegen.
8	0,032	0,278	0,38	Harz.

<sup>1)</sup> Phil. Trans. 1822. p. 254. — <sup>2)</sup> Karsten's Archiv. 10. S. 744. 1837. Vergl. auch 9. S. 465—487.

## S t a h l

Nr.	S Procent	Si Procent	Cu Procent	Erzeugungsort.
9	0,002	0,115	—	Rohstahl, Erzberg bei Eisenerz, Steyermark.
10	0,028	...	0,02	Brescianstahl aus der Paal.
11	...	...	0,19	Rohstahl von Murau.
12	0,002	0,062	0,39	Oberhundem bei Lohe.
13	0,008	0,163	0,27	Lohe bei Siegen, ganz aus Stahlberger Spatheisenstein erzeugt.
14	0,011	0,144	0,40	Gewöhnlicher Stahl von Lohe.
15	0,006	0,077	0,36	Stahl aus Salchendorfer sehr manganhaltigem Brauneisenstein.

**Bemerkungen:** In Nr. 1, 2 und 3 zeigte das Eisen keine Spur Rothbruch. In Nr. 4 war nur eine geringe Neigung zum Rothbruch. 5 war im höchsten Grade rothbrüchig. Nr. 6 zeigte einige Neigung Rothbruch, während doch Nr. 3, dessen Zusammensetzung bis auf die Anwesenheit des Kupfers fast damit übereinstimmte, vollständig frei von dem Mangel war. Nr. 7 liess eine Spur Rothbruch erkennen, und Stengel giebt deshalb 0,44 Proc. Kupfer als die Grenze an, bei welcher Rothbruch in Folge der Gegenwart dieses Metalls aufzutreten anfängt. Nur in das Eisen Nr. 7 zu dünnen Stücken ausgestreckt wurde, zeigte es seine geringere Güte im Vergleich mit kupferfreiem Eisen. Nr. 8 war rothbrüchig, konnte indessen noch gebogen werden ohne zu brechen. Dass in diesem Falle der Rothbruch nicht von Kupfer herrührte, wird durch einen Vergleich mit Nr. 7 bewiesen. Die Festigkeit des Eisens wird nicht durch die Gegenwart von selbst mehr als  $\frac{1}{3}$  Proc. Kupfer beeinflusst, wenigstens nicht, wenn das Metall zu der Dünne von Bändern ausgereckt wird, worin es dann immerhin rauhe Kanten zeigt.

Hinsichtlich des Stahls bemerkt Stengel, dass Nr. 10, der Brescianstahl, alle anderen Arten Stahl der Tabelle übertrifft, mit Ausnahme von Nr. 9 und lenkt die Aufmerksamkeit darauf, dass diese Vorzüglichkeit entweder mit der gänzlichen Abwesenheit von Kupfer zusammenhängt, oder mit der Gegenwart desselben in nur äusserst geringen Mengen; oder umgekehrt, dass alle geringeren Sorten Stahl, welche in der Tabelle aufgeführt sind, eine verhältnissmässig grosse Menge Kupfer enthalten. Es könne die Güte nicht ihren Grund in dem geringeren Schwefelgehalte haben, denn gerade der Brescianstahl enthalte mehr Schwefel als irgend eine der anderen aufgeführten Stahlsorten. — Die Gegenwart von Kupfer in merklichen Mengen sowohl im Eisen als im Stahl wird durch

das rauhe und schwarze Ansehen der Oberfläche des Metalls angezeigt, sobald dasselbe zur Rothgluth erhitzt und in Wasser abgeschreckt wird. — Nr. 9 ist besonders gut zur Sessensfabrikation. Die Hauptschlüsse, an denen Stengel durch seine Untersuchungen gelangt, sind folgende:

1. Alle Arten Eisen und Stahl, welche frei von Kupfer sind, erhalten, wenn sie rothglühend gemacht und in Wasser abgelöscht werden, eine silberweisse Oberfläche an den Kanten, während diejenigen mit 0,27 bis 0,4 Proc. Kupfer, auf dieselbe Weise behandelt, eine schwarze und rauhe Oberfläche zeigen; so gab Nr. 5, welches in Folge seines Schwefel- und Siliciumgehaltes sehr rothbrüchig war, aber kein Kupfer enthielt, nach dem Ablöschen bei Gelbrothgluth eine silberweisse Oberfläche an den Kanten, obschon es voll von Rissen war.

2. Die Gegenwart von 0,116 Proc. Schwefel und 0,192 Proc. Silicium, ohne Kupfer, macht Eisen und Stahl rothbrüchig und unbrauchbar.

3. Die Gegenwart von 0,015 Proc. Schwefel und 0,44 Proc. Kupfer bewirkt beginnenden Rothbruch.

4. Eine beträchtlich geringere Menge Schwefel, als Kupfer, ist nöthig um entschiedenen Rothbruch im Eisen zu veranlassen. Das Vorhandensein von 0,1 Proc. Schwefel ist vielleicht nachtheiliger für die Festigkeit des Eisens, als die von  $\frac{3}{4}$  Proc. und mehr Kupfer.

Nach Eggertz ist Stahl, welcher aus einem nur 0,5 Proc. Kupfer haltenden Eisen dargestellt wird, nichts werth <sup>1)</sup>.

Schon früher <sup>2)</sup> ist das kupferreiche Roheisen beschrieben worden, welches beim Kupferschmelzen in Perm fällt. Es soll weiss sein, 12,64 Proc. Kupfer und 3,03 Proc. Kohlenstoff enthalten und Theilchen metallischen Kupfers sind auf der Bruchfläche zerstreut zu bemerken, aber es ist Nichts darüber gesagt, wie viel von diesem Kupfer sich in Legirung oder wenigstens in inniger Mischung mit dem Eisen befunden habe. Schmilzt man das kupferreiche Roheisen in einem Herd und schützt die Oberfläche vor Oxydation, so sammelt sich Kupfer mit etwa 20 Proc. Eisen im unteren Theile und kann von dort unter der darüber schwimmenden Lage von Roheisen abgestochen werden, welches letztere von  $\frac{1}{4}$  bis 2 Proc. Kupfer zurückhält und welches, nach Krilowski, sich wohl für Giessereizwecke eignet. Es füllt die kleinsten Hohlräume und zieht sich beim Erstarren kaum zusammen, ist einer hohen Politur fähig und lässt sich wie Stahl härten; sein Bruch, wenn es schnell abgekühlt worden, ist glänzend und blättrig, nach langsamer Abkühlung dagegen matt und feinkörnig; man kann es mit grösster Leichtigkeit auf der Drehbank bearbeiten, ja es ist sogar ein wenig schmiedbar. Gussstücke aus diesem Metall sind, wenn sie aus der Form genommen werden, mit einer zusammenhängenden, obschon ausserordentlich dünnen Haut von metallischem Kupfer bedeckt, so dass sie, einige Zeit der Luft ausgesetzt, vollständig die Farbe

<sup>1)</sup> Jahresber., Wagner. 1862. p. 9. — <sup>2)</sup> Vergl. Bd. I.



Bronze annehmen <sup>1)</sup>. Es wurden früher in Lüttig Versuche angestellt, Gusseisen mit Kupfer zu legiren, aber sie schlugen fehl, man konnte nigstens keine eigentliche Legirung erhalten <sup>2)</sup>.

[Anm. des Bearb. F. Storer giebt an, dass sich Eisenblech und ath auf trockenem Wege verkupfern lassen, indem man das mittelst einer ure vollkommen blank geätzte Metall in geschmolzenes und auf einer r hohen Temperatur erhaltenes Kupfer eintauche. Das letztere lege sich n nicht bloss über das Eisen, sondern löthe sich gleichsam an; inkorrire sich dem Eisen. Dies spricht für eine Legirung zwischen den bei n Metallen an ihren Berührungsflächen, sonst würde beim Erkalten urscheinlich die Kupferschicht leicht abzulösen sein. Storer aber verthert, dass das so verkupferte Eisen Abreiben, Hämmern und Ausstrecken rtrage, ohne dass der Kupferüberzug abblättere oder zerrissen werde; zeige sich dasselbe nach mehr als neunmonatlicher Berührung mit Seewasser unangegriffen und lasse sich wie neues Metall hämmern oder recken <sup>3)</sup>].

Alte römische eiserne Fingerringe scheinen meistentheils etwas Kupfer enthalten. G. Rose fand dies jüngst, als er eine Antike aus der hladni'schen Meteoritensammlung, deren Stoff lange Zeit für Meteoriten gehalten worden war, untersuchte, und erhielt dasselbe Resultat bei rufung mehrerer römischen Eisenringe aus dem Berliner Museum <sup>4)</sup>.]

## Eisen und Zink.

Aeltere chemische Autoren berichten von den Resultaten zahlreicher d verschiedenartiger Versuche, Eisen und Zink direct zu legiren, aber r allgemein angenommene Schluss war, dass es keine Legirungen gäbe. osc d'Antic indessen fand, dass Zink in Berührung mit Eisen in geblossenen Tiegeln geschmolzen eine ziemlich stahlgraue Farbe annahm, schmidbar wurde, nicht rostete, seinen Glanz behielt, auf Holzkohle r dem Löthrohr schmolz, sehr leicht vom Magneten angezogen wurde d Chlorwasserstoffsäure ebenso wie Eisen färbte, indem es eine Lösung ldete, welche mit Galläpfelaufguss Tinte und mit Blutlaugensalz einen iederschlag von Berlinerblau gab <sup>5)</sup>. Es kann hiernach keinem Zweifel sterliegen, dass er eine Legirung von Zink und Eisen erhalten hatte.

Obschon geschmolzenes Zink leicht eine geringe Menge Eisen, sowohl h als Schmiedeeisen, aufnimmt, so können doch unter diesen Umständen

<sup>1)</sup> Notice sur la fonte alliée de cuivre. Ann. des Mines. 3. s. 16. p. 197. 39. Aus den Ann. des Mines Russes. 1836. Nr. 1. — <sup>2)</sup> Ann. des Mines, 3. s. p. 233. 1833. — <sup>3)</sup> Dingl. Polyt. Journ. CLXIX. S. 315. — <sup>4)</sup> Poggend. n. der Phys. u. Chem. 1864. Nr. 10. — <sup>5)</sup> Geschichte des Zinks, Fuchs. 178<sup>a</sup> 296.

beide Metalle nur dann im wahren Sinne des Wortes legirt werden, wenn sie lange Zeit in Contact bleiben. Dies geschieht z. B. bei dem Process der Verzinkung von Eisen, wobei eine grosse Menge Zink in eisernen Gefässen geschmolzen erhalten wird. Das Eisen wird langsam angefressen unter Bildung einer Legirung, welche sich auf den Boden der Gefässe ansammelt, da sie ein grösseres specifisches Gewicht und einen höheren Schmelzpunkt als Zink hat. Sie wird von Zeit zu Zeit entfernt, und der Verfasser sah in einer Hütte mehr als 1200 Centner davon in grossen Stücken aufgehäuft.

Hollunder scheint der Erste gewesen zu sein, welcher sich Gewissheit über die Bedingungen verschaffte, unter denen sich eine Legirung von Eisen und Zink bildet, und welcher die wahre Natur der Inkrustationen erkannte, die sich an Eisengefässen beim Zinkschmelzen bilden. Er machte zahlreiche aber vergebliche Versuche, die beiden Metalle schnell zu legiren, und bestrebte sich, dies durch Vermittelung von Zinn und Arsenik zu erreichen. Er veröffentlichte zwei Aufsätze, in denen er seine Versuche beschrieb und dabei eine vollständige Uebersicht über alle hinsichtlich dieses Gegenstandes vor ihm gemachten Untersuchungen gab. Diese Aufsätze sind langweilig detaillirt und es lohnt sich jetzt kaum noch ihre Durchsicht <sup>1)</sup>.

Berthier giebt an, dass sich Eisen und Zink in allen Verhältnissen vereinigen, wenn sie langsam zusammen ohne Luftzutritt erhitzt werden<sup>2)</sup>; aber das ist sicherlich ein Irrthum. Bei einer hohen Temperatur ist Zink vollständig flüchtig, und aus diesem Grunde, wie Berthier richtig bemerkt, ist das Roheisen, welches aus zinkhaltigen Erzen erblasen wird, frei von Zink. Der Verfasser hat vergeblich nach Zink in einem Roheisen von den Hohöfen zu Stanhope im Norden Englands gesucht, wo Zinkdampf mit hell leuchtender Flamme aus der Gicht brennt und sich stets Krusten von Zinkoxyd eben dort absetzen. Karsten fand Zink in einem Roheisen, welches absichtlich aus galmeihaltigen Erzen dargestellt worden war, aber dieser Zinkgehalt war zu gering, um bestimmt zu werden<sup>3)</sup>.

Berthier hat folgende Analysen der Legirungen mitgetheilt, welche vom Boden gusseiserner Gefässe gewonnen wurden, in denen man Zink geschmolzen hatte. Er beschreibt diese Legirungen als warzig und grobkristallinisch im Korne.

	1.	2.
Eisen, Procent	4,7	4,0
Graphit dgl.	0,3	0,2.

Nr. 1 war von Lüttig, Nr. 2 von Gisors.

Herapath erhielt eine metallische Inkrustation aus dem Innern eines Eisenrohres, welches mit der Retorte eines englischen Zinkofens verbun-

<sup>1)</sup> Journ. f. Chem. u. Phys. Schweigger und Meinecke. 23. pp. 41—61 und 166—195. Nürnberg. 1821. — <sup>2)</sup> Tr. 2. p. 575. — <sup>3)</sup> Eisenhüttenkunde. I. p. 519.

in war <sup>1)</sup>. Sie war zusammengesetzt aus 92,6 Proc. Zink und 7,4 Proc. Eisen. Das specifische Gewicht war = 7,172; sie war ausserordentlich hart und spröde; der Bruch zeigte breite Facetten wie Zink, hatte aber eine mattere graue Farbe als letzteres, und die Oberfläche war rauher und körniger <sup>2)</sup>.

Vor vielen Jahren erhielt der Verfasser aus den Gospel-Oak-Werken in Birmingham, wo der Process der Eisenverzinkung ausgeführt wurde, eine Probe der Legirung, welche dem äusseren Ansehen nach aus verwirrten kurzen krystallinischen Prismen bestand. Der Bruch zeigte grosse Facetten, besetzt mit sehr kleinen grauen Flecken, welche den Glanz matt machten im Vergleich mit dem des Bruches von gewöhnlichem Zink. Dieses Metall war hart und spröde und löste sich, wie dies schon Hollander bemerkte, sehr schnell in Chlorwasserstoff- oder verdünnter Schwefelsäure, weshalb es recht geeignet zur Darstellung von Wasserstoffgas sein mag. Es enthielt 3,0 Proc. Eisen und etwas Blei. Eine andere Probe im Besitz des verstorbenen T. H. Henry) bestand aus einer verwirrten Anordnung unvollkommen ausgebildeter Krystalle, welche mehr oder weniger säulenförmig erschienen; es enthielt 9,4 Proc. Eisen. Die Zusammensetzung dieser Legirung kann ziemlich nahe durch die Formel  $Zn_{13}Fe$  ausgedrückt werden. Uebrigens ist es wahrscheinlich, dass Eisen und Zink in variablen Gewichtsverhältnissen sich verbinden können, und dass diese Legirungen ungeachtet ihrer verschiedenen Zusammensetzung doch dieselbe Krystallform haben, wie dies ja von Professor Cooke für Legirungen von Zink und Antimon und von Storer für Legirungen von Kupfer und Zink gleichfalls nachgewiesen worden ist <sup>3)</sup>.

Erdmann analysirte nadelförmige Krystalle, welche er von einem Stück destillirten Zinks abgelöst hatte. Dasselbe war in Wasser auf Silberchlorid stehen gelassen worden, welches das Zink reducirt hatte. Die Krystalle bestanden aus 93,193 Proc. Zink, 6,524 Proc. Eisen und 0,283 Proc. Blei. Ihre Zusammensetzung entspricht daher ungefähr der Formel  $Zn_{13}Fe$  und sie gleichen offenbar genau den oben beschriebenen Krystallen, von welchen man indessen nach der Art ihrer Bildung vermuthen darf, dass sie mechanisch beigemengtes Zink enthalten <sup>4)</sup>. Abel zu Woolwich hat dem Verfasser einige Beobachtungen mitgetheilt, welche er an zufällig erzeugten krystallisirten Legirungen von Zink und Eisen gemacht hat. Eine Masse, die aus Anhäufungen kleiner Prismen zusammengesetzt erschien, hatte die folgende Zusammensetzung:

Zink . . . . .	91,80
Eisen . . . . .	7,45
Blei . . . . .	0,75
	<hr/>
	100,00.

<sup>1)</sup> Vergl. den ersten Band. — <sup>2)</sup> Phil. Mag. 61. S. 167. 1823. — <sup>3)</sup> Memoirs of the American Academy, New Series, 8. 1860. Vergl. auch Rammelsb. Chem. Metall. 1865. S. 21. — <sup>4)</sup> Berzelius, Tr. 2. p. 620.

Es fand sich kein Schwefel darin. Diese Zusammensetzung nähert sich ziemlich genau der Formel  $\text{Zn}_{10}\text{Fe}$ , welche 7,90 Proc. Eisen erfordern würde. Andere Proben enthielten beziehungsweise 8, 2 und 7 Proc. Eisen. Eine Masse von dichtem, krystallinischem Bruche, nicht unähnlich dem weissen Roheisen, enthielt 10,8 Proc. Eisen.

Laurent und Holms haben Zinkkrystalle beschrieben, welche sich in einer irdenen Röhre gebildet hatten, die als Vorlage bei der Darstellung des Metalls gedient hatte. Sie waren säulenförmig mit rhombischer Grundfläche und enthielten von 3 bis zu 4 Proc. Eisen<sup>1)</sup>.

Der Process der Verzinkung von Eisen, oder wie er recht schlecht in England genannt wird, der Galvanisirung von Eisen (*galvanizing iron*) wird im grossen Maassstabe angewendet, um das Rosten zu verhüten. Die zu verzinkenden Gegenstände (theils Bleche, Drath u. s. w., theils fertige Waaren, wie Giesskannen, Töpfe u. s. w.), werden zuerst vollständig von Glühspan durch Beizen u. s. w. befreit und dann in ein Bad geschmolzenen Zinks getaucht, welches mit Salmiak bedeckt ist. Hierdurch erlangen sie eine fest anhaftende Haut von Zink. Die Geschichte dieses Fabrikationszweiges ist interessant. Schon 1742 erkannte Malouin zuerst, dass man eine Art Weissblech durch Zink, anstatt des Zinns herstellen könne<sup>2)</sup>. Folgendes wird in Watson's weit verbreitetem Werk: *Chemical Essays*, welche 1786 erschienen, mitgetheilt<sup>3)</sup>:

„Zu Rouen ist jüngst eine Methode eingeführt worden, geschmiedete Brühpfannen mit einem Zinküberzuge zu versehen. Die Gefässe werden zuerst sehr blank gemacht, so dass kein schwarzes Fleckchen zu sehen ist; dann werden sie mit einer Salmiaklösung abgerieben und hierauf in einen mit geschmolzenem Zink angefüllten eisernen Topf getaucht. Wenn sie herausgezogen werden, findet man sie oberflächlich mit Zink bedeckt; will man einen dickeren Zinküberzug haben, so braucht man das Gefäss nur noch einmal einzutauchen. Dieser Ueberzug ist so hart, dass die Gefässe mit Sand gescheuert werden können, ohne ihn abzureiben.“

Und trotzdem wurde 1837 in England ein Patent auf diesen Process ertheilt<sup>4)</sup> und 1841<sup>5)</sup> ein zweites; die zuletzt patentirte Methode wich nur insofern ab, dass den Gegenständen zuerst ein Ueberzug von Zinn oder von Legirungen desselben gegeben wurde. Processe, wie man vermuthen kann, entstanden und die Hauptgewinner waren natürlich die Advocaten. Wer mögte wohl England um seine Patentgesetzgebung beneiden? — Es verdient übrigens bemerkt zu werden, dass Dumas im Jahre 1831 seine Ansicht dahin abgab, es sei wenig Wahrscheinlichkeit, dass diese neue Art Weissblech eine allgemeine nützliche Anwendung

<sup>1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. 60, p. 333. 1835. — <sup>2)</sup> Dumas, Tr. de Chim. appliquée aux Arts. 3. p. 218. 1831. — <sup>3)</sup> 4. p. 177. Aus dem Journ. de Phys. Decemb. 1778. — <sup>4)</sup> An Henry William Craufurd. A. D. 1837, April 29. Nr. 7355. — <sup>5)</sup> An Edmund Morewood. A. D. 1841, Aug. 27. Nr. 9055.

finden werde; aber es sei wohl möglich, fügte er hinzu, dass eine Legirung des Zinks an Stelle des reinen Zinks gute Resultate geben werde <sup>1)</sup>. Diese Annahme hat sich als vollständig falsch bewiesen.

### Eisen, Kupfer und Zink <sup>2)</sup>.

Im Jahre 1779 wurde William Keir ein Patent gegeben auf eine Metalllegirung, welche sich rothglühend und kalt schmieden lasse, und welche geeigneter für die Anfertigung von Nieten, Nägeln und Beschlägen für Schiffe sei, als irgend ein bisher zu gleichem Zwecke angewendetes Metall <sup>3)</sup>. Diese Legirung wird dargestellt aus:

100	Gewichtstheilen	Kupfer
75	„	Zink und
10	„	Eisen.

Es wird als praktische Regel angegeben, man müsse zuerst Eisen und Kupfer zusammenschmelzen bei Gegenwart von Holzkohle und gestossenem Glas oder ähnlichen Flussmitteln, und dann das Zink nach und nach hinzufügen. Vorausgesetzt, es entstände kein Verlust, so würde die Legirung bestehen aus:

54,05	Proc.	Kupfer,
40,54	„	Zink und
5,40	„	Eisen,

d. h. man könnte sie als Muntz-Metall betrachten, in welchem etwa 5 Proc. Kupfer durch ein gleiches Gewicht Eisen vertreten sind.

Im Jahre 1860 wurde ein ferneres Patent ertheilt auf eine Legirung, welche fast identisch mit der Keir's war, auf Grund einer Mittheilung des kaiserlich österreichischen Marineofficiers Johann Aich zu Venedig <sup>4)</sup>. Diese Legirung ist allgemein unter dem Namen Aich-Metall bekannt. Richtig dargestellt lässt sie sich warm und kalt bearbeiten. Bei Rothgluth soll sie schmiedbar sein, wie das beste Stabeisen, sich hämmern, walzen, pressen und in Drath ziehen lassen. Sie soll sich zu jeder Gestalt schmieden und in Formen giessen lassen. Die Erfahrung hat als die beste Zusammensetzung folgende festgestellt: 100 Gewichtstheile der Legirung müssen enthalten:

<sup>1)</sup> Op. cit. — <sup>2)</sup> Das folgende Capitel dürfte Manchem vielleicht als nicht ganz am richtigen Orte erscheinen, indessen ist es hier aufgenommen, weil in den zu beschreibenden Legirungen das Eisen grade deren besonderen Charakter bestimmt, wenn auch seine Menge verhältnissmässig gering ist. — <sup>3)</sup> A. D. 1779. Decemb. 10. Nr. 1240. — <sup>4)</sup> A. D. 1860. Feb. 3. Nr. 278: Verbesserungen im Legiren von Metallen („Improvements in Amalgamating Metals or producing Alloys“).

60,0	Gewichtstheile	Kupfer,
38,2	„	Zink,
1,8	„	Eisen.

Während der Kupfergehalt constant ist, lässt sich der Zinkgehalt bis auf 44 Proc. und der Eisengehalt auf 3 Proc. erhöhen oder bis auf 0,5 Proc. herabsetzen. Diese Legirung wird wegen ihrer Billigkeit als Ersatz für Kupfer und Messing beim Schiffsbau und Schiffsbeschlag empfohlen; sie ist weit fester als Kupfer und soll der Einwirkung des Seewassers hinreichend widerstehen. Das Aich-Metall enthält, wie man sieht, bei seinem Maximaleisengehalt doch noch 2 Proc. Eisen weniger als Keir's Legirung; aber man darf nicht vergessen, dass die von Keir angegebenen Gewichtsverhältnisse sich auf die Materialien beziehen, aus denen die Legirung erst gebildet werden soll; die von Aich vorgeschriebenen dagegen auf die Zusammensetzung des fertigen Products. So giebt Aich ganz besonders an, dass man einen Ueberschuss des einen oder andern Metalls (vorzüglich des Zinks) geben müsse, um den Verlust durch Oxydation oder Verflüchtigung, welcher während des Processes der Schmelzung unvermeidlich sei, wieder zu ersetzen.

[Anm. d. Bearb. Nach Prof. Schrötter ist die Dichte des Aich-Metalls im ausgeglühten Zustande 8,37, im federharten Zustande 8,40. Ein preussischer Kubikfuss desselben wiegt daher in runden Zahlen beziehungsweise 412 und 413 Zollpfund. Die absolute Festigkeit wurde durch Zerreißversuche im polytechnischen Institut und dem Arsenal zu Wien erprobt. Sie erreicht im ausgeglühten Zustande im Mittel die Höhe von 550 österr. Centner per Quadrat Zoll österreichisch, d. h. 484 Zollcentner per Quadrat Zoll preussisch, kann aber durch mässige Bearbeitung des Metalls im kalten Zustande auf 800 bis 900 österreichische Centner per österreichischen Quadrat Zoll oder 700 bis 816 Zollcentner per preussischen Quadrat Zoll gebracht werden <sup>1)</sup>.]

Sehr ähnliche Legirungen sind von Baron Rosthorn zu Wien unter dem Namen Sterro-Metall (vom Griechischen στερεός, fest) eingeführt worden, welche sehr werthvolle Eigenschaften besitzen sollen, deren Zusammensetzung aber fast vollständig der von Keir's alter Legirung gleichkommt. Sie unterscheiden sich von letzterer nur durch einen geringeren Eisengehalt und einen kleinen Gehalt an Zinn <sup>2)</sup>. Es werden diese Legirungen für Artillerie- und alle Zwecke, wo grosser Widerstand gegen Reibung erforderlich ist, empfohlen. Sie sind zusammengesetzt aus:

	60	Gewichtstheilen	Kupfer,
34 bis 44	„		Zink,
2 „ 4	„		Eisen und
1 „ 2	„		Zinn.

<sup>1)</sup> Dingler's Polyt. Journ. 160, S. 34. — <sup>2)</sup> Andere Legirungen mit Zinngehalt siehe unter Eisen und Zinn.

praktischen Regeln für Herstellung derselben sind folgende: Das welches Schmiedeeisen sein muss, wird auf dem Boden eines Tiegels darauf das Kupfer. Beides wird dann einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt, wobei das Eisen vollständig vom Kupfer aufgenommen ist das Ganze in Fluss, so wird das Zinn hinzugefügt und zuletzt abgekühlt. Das geschmolzene Metall muss umgerührt werden, für ein oder mehrere Minuten ruhig gelassen, abermals umgerührt und dann gegossen. Man erhält zwei Arten von Legirungen, deren eine als die weiche, die andere harte bezeichnet wird; jene ist geschmeidiger in der Kälte und besser zur Darstellung von Blech und Drath geeignet, während diese mehr industriellistische Zwecke taugt.

Herrn Rosthorn hat dem Verfasser eine Reihe von Proben der neuen Legirungen zukommen lassen, deren absolute Festigkeit durch Versuche bestimmt worden war. Sie sind messinggelb von Farbe; ihr Bruch zeigt ein feines, geschlossenem Korn und frei von allen Andeutungen von Rissen; sie sind einer hohen Politur fähig. Sie sollen jetzt beinahe ausschliesslich von Wiener Ingenieuren für die Pumpenstiefeln hydraulischen Maschinen benutzt werden. Ihre absolute Festigkeit unter verschiedenen Versuchsbedingungen ist im Polytechnischen Institut zu Wien möglichst genau ermittelt worden, und der offizielle Bericht über diese Ermittlungen bestehend (Seite 208 und 209) in derselben tabellarischen Form vorliegt, in welcher er dem Verfasser zugegangen ist. Zur leichteren Uebersicht hat der Bearbeiter noch die beiden Columnen b. und c. beifügt und ebenso die in der Colonne d. mit einem Sternchen (\*) versehene Original nicht enthaltenen Zahlen.

Die absolute Festigkeit einer harten Varietät dieser Legirungen ist im kaiserlichen Arsenal zu Wien festgestellt worden. Die Probe, mit welcher der Versuch gemacht wurde, war unter genau denselben Bedingungen und unter Anwendung derselben Materialmetalle hergestellt, wie die entsprechende im Polytechnischen Institute geprüfte Legirung. Die Versuche bestätigen die Richtigkeit der im Institute gemachten Versuche. Sie sind folgende:

Absolute Festigkeit nach einfacher Schmelzung: 28 Tons per englischen Quadratzoll, d. h.  $44\frac{1}{2}$  Kilogr. per Quadratmillimeter oder 483 Centner per preussischen Quadratzoll; nach dem Schmieden in Rothfeuer 32 Tons per engl. Quadratzoll, d. h. 50,75 Kilogr. per Quadratzoll oder 552 Zolcentner per preuss. Quadratzoll; kalt ausgezogen, der Querschnitt im Verhältniss von 100 auf 77 reducirt wurde: 28 Tons per engl. Quadratzoll, d. h. 59 Kilogr. per Quadratmillimeter oder 51 Zolcentner per preuss. Quadratzoll.

Analysen der so geprüften Legirung wurden in den Laboratorien des Polytechnischen Instituts und der kaiserlichen Münze ausgeführt und gaben folgendes Resultate (s. Seite 210).

## Z u s a m m e n

der Resultate von Versuchen, welche mit Stangen von Sterro-Metall als Material in Gegenwart: des Admirals Baron Wüllerstorff, des Artillerie-Obersten de Parades, und der technischen Beamten des Instituts, Christian

Nummer des Versuchs.	A r t des Metalls.		Zustand des Metalls.	Querschnitt.	Gewicht, welches zum Zerreißen des Stabes erforderlich war.	Absolute Festigkeit per Quadrat- zoll österr.
				Quadratzoll österr.	Centner österr.	
1	Sterro-Metall	Härtere Art	gegossen	0,096	46,5	482
2				0,096	56,5	591
3				0,100	50,0	500
4			geschmiedet	0,112	72,0	643
5				0,117	80,1	685
6				0,100	68,0	690
7			einmal kalt ausgezogen	0,097	72,0	742
8				0,077	56,7	738
9				0,097	...	...
10		Weichere Art	gegossen	0,096	42,5	443
11				0,102	48,0	470
12				0,115	53,5	465
13			geschmiedet	0,123	66,5	540
14				0,105	59,5	567
15				0,124	67,0	540
16			einmal zweimal dreimal	kalt ausgezogen	0,098	622
17					0,103	670
18					0,100	642
19					0,074	729
20					0,074	732
21					0,067	727
22				kalt ausgezogen	0,064	767
23					0,070	743
24					0,045	741
25	Kanonen- metall, aus 89,9 Proc. Kupfer u. 10,1 Proc. Zinn zusammen- gesetzt		gegossen	0,129	41,0	341
26				0,124	49,7	385
27				0,123	42,5	345
28				0,106	44,7	422
29				0,118	42,6	361
30				0,121	35,5	293



## lung

chütze im Polytechnischen Institut zu Wien angestellt worden sind, rector der Dingler'schen Maschinen-Bau-Anstalt Braun und der tav Starke. Am 12. October 1861.

Durchschnittliche absolute Festigkeit per				Bemerkungen.
Zoll r.	Quadratzoll preuss. b.	Quadrat- millimeter c.	Quadratzoll engl. d.	
er	Zollcentner.	Kilogramm.	Tons.	
...	460	42,39	27	{ War nicht homogen, in Folge eines Fehlers bei der Darstellung.
	589	54,15	34	
...	651	59,86	38	{ Wurde ungeprüft gelassen, da es sich als fehlerhaft herausstellte.
	404	37,13	23½ *	
	483	44,41	28 *	
	567	52,19	33 *	
	641	58,97	37 *	
	660	60,70	38½ *	
	315	28,95	18	

80 Proc. Zink,
10 „ Kupfer und
10 „ Eisen

wurde von Sorel unter dem Namen „Nicht rostendes Gusseisen aus Messing (*unoxidisable cast-iron, white brass*)“ anempfohlen<sup>1)</sup>. Es hat den Bruch und das Aussehen des gewöhnlichen Zinks; an der Härte dem Kupfer und Eisen gleichen; fester als weiches Gusseisen sein; es lässt sich feilen und giessen lassen, wie jene Metalle; an metallenen Oberflächen in welche sie gegossen wird, nicht anhaften; in feuchter Luft rein erhalten und vollständig ihren metallischen Glanz bewahren. Die Legierung lässt sich leicht bronziren, entweder durch metallische Nieten oder durch Freimachen des Kupfers an der Oberfläche, weshalb sie für Statuen oder andere ornamentale Gegenstände, welche der Luft ausgesetzt bleiben, empfiehlt. Ihre Darstellung beruht auf dem Schmelzen von Zink, Kupfer und Gusseisen unter Anwendung der Vorsichtsmaassregeln. Nach der oben angegebenen Zusammensetzung enthält die Legierung Eisen, nicht Gusseisen oder kohlenstoffhaltiges Eisen. Dieser Punkt ist unklar.

von des Bearb. Eine zu Schmucksachen, namentlich Uhrketten, dienende Legierung, welche gleichfalls Eisen nur in verhältnissmässiger Menge enthält, ist schliesslich noch das Talmigold, ausgezeichnet durch seine schöne hochgelbe, goldähnliche Farbe und durch dauerhaften Glanz. Es besteht nach Sauerwein<sup>2)</sup> aus:

Kupfer . . . . .	86,4
Zink . . . . .	12,2
Zinn . . . . .	1,1
Eisen . . . . .	0,3
	<hr/> 100,0.]

## Eisen und Mangan.

Wir haben bereits die kohlenstoffhaltigen Legierungen des Eisens kennen gelernt und beschrieben worden<sup>3)</sup>, indessen kann wohl gerade die Gegenwart von Kohlenstoff die Eigenschaften einer Legierung in nicht unwesentlichem Grade modificiren. Mit Hinsicht auf Legierungen reinen Eisens und reinen Mangans scheint nichts Genügendes in die Oeffentlichkeit gedrungen zu sein.

von des Bearb. Karsten fand als den grössten Mangangehalt in seinem Eisen 1,85 Procent. Das untersuchte Eisen verhielt sich ganz

<sup>1)</sup> des Mines. 3. s. 17. S. 647. 1840. — <sup>2)</sup> Wagner's Jahresber. 1863. — <sup>3)</sup> Vergl. Eisen und Kohlenstoff.

tadellos <sup>1)</sup>. Dass bei einer Reduction der Oxyde des Mangans mittelst Kohlenstoffs bei Gegenwart von Eisen Legirungen beider Metalle in den verschiedensten Verhältnissen erzeugt werden können, darf kaum einem Zweifel unterliegen, da, wenn metallisches Mangan aus Manganerzen auf diese Weise im Tiegel bei Weissgluth dargestellt wird, je nach dem grösseren oder geringeren Grade der Verunreinigung des Materials durch Eisenoxyde auch ein mehr oder minder eisenhaltiges Mangan erhalten wird, während bei der Reduction des Eisens aus manganhaltigen Eisenerzen unter bereits erläuterten Bedingungen ein mehr oder minder manganhaltiges Eisen erfolgt. Da aber in allen diesen Fällen die Aufnahme von Kohlenstoff in die Legirung ermöglicht, ja wahrscheinlich gemacht ist, so bedarf es auch in dieser Beziehung noch näherer Untersuchungen.]

### Eisen und Zinn.

Die Verwandtschaft des Eisens zum Zinn findet einen guten Beweis in der Darstellung gewöhnlichen Weissblechs (*tin-plate*), welche in nichts Weiterem besteht, als in der Erzeugung eines festen Ueberzuges von Zinn auf Eisenblech durch einfaches Eintauchen des letzteren unter passenden Bedingungen in ein Bad geschmolzenen Zinnes. Das Zinn haftet dann fest an der Oberfläche des Eisens. Eine Legirung von Eisen und Zinn, oder von Eisen, Zinn und Arsenik wird ferner bei dem gewöhnlichen Zinnschmelzprozess erzeugt.

Berthier hat insbesondere folgende zwei Legirungen beschrieben. Eine derselben enthält 35,1 Proc. Zinn, eine Zusammensetzung, welche der Formel  $\text{Fe}_3\text{Sn}$  entspricht; sie ist eisengrau, krystallinisch und so spröde, dass sie sich ins feinste Pulver umwandeln lässt. Die andere Legirung enthält 50 Proc. Zinn, schmilzt bei 50 Grad (Wedgwood's Pyrometer), ist graulich weiss, sehr spröde und von körnigem Bruche. Die 35,1 Proc. Zinn enthaltende Legirung ist in des Verfassers Laboratorium untersucht. Sie wurde durch Zusammenschmelzen von 1120 Grains dünnen Bleches mit 590 Grains Zinn bei Weissgluth hergestellt. Das Product war hart und spröde, sein Bruch hellgrau an Farbe, krystallinisch mit kleinen Flächen, welche unter verschiedenen Winkeln zusammentrafen; alle diese Flächen waren feinkörnig, so dass sie matt erschienen, gerade wie bei dem eisenreichen Zink. Die Legirung war magnetisch. Chlorwasserstoffsäure wirkte in der Kälte nur schwach darauf ein; Salpetersäure anfangs sehr heftig, bald aber gar nicht mehr.

Deville und Caron haben eine Legirung beschrieben, welcher die

<sup>1)</sup> Karsten, Eisenhüttenkunde Bd. I. S. 538.

Formel  $\text{Fe Sn}$  zukommt. Sie krystallisirte aus einer Lösung in überschüssigem Zinn aus, in Gestalt von breiten Blättern und wurde von Chlorwasserstoffsäure nur schwach angegriffen <sup>1)</sup>.

Nöllner beschrieb eine Legirung von der Formel  $\text{Fe Sn}_2$ , die in kleinen, vierseitigen Säulen krystallisirt. Als er ostindisches Zinn in Chlorwasserstoffsäure löste, blieb ein unlöslicher Rückstand, in welchem er die Krystalle fand. Die Legirung hatte ein specifisches Gewicht von 7,446; sie war fast unlöslich in Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure, aber leicht löslich in Königswasser; an die Flamme einer Kerze gehalten verbrannte sie unter Funksprühen und Entwicklung weissen Rauches; sie schmolz bei Weissgluth, und die erstarrte krystallinische Masse war magnetisch, obschon dies, wie angegeben wird, die ursprünglichen Krystalle nicht waren <sup>2)</sup>.

Zinn und Eisen lassen sich in allen Verhältnissen zu augenscheinlich homogenen Legirungen zusammenschmelzen; aber wenn eine Legirung, welche merklich über ein Drittel ihres Gewichtes an Zinn enthält, langsam bis zum Schmelzpunkt des Zinns oder etwas darüber erhitzt wird, so saigert das Zinn aus, und zwar so lange, bis eine der Formel  $\text{Fe}_4\text{Sn}$  mehr oder weniger entsprechende Legirung zurückbleibt. Indessen nimmt das aussaigernde Zinn stets noch etwas Eisen mit sich.

Karsten beobachtete die Wirkungen des Zuschlags von 1 Procent des reinsten englischen Zinns zu einer Charge Roheisen während des Processes der Umwandlung desselben in Schmiedeeisen im Frischfeuer. Das producirtes Eisen war nicht eigentlich rothbrüchig, da es sich sehr gut schmieden liess, obgleich es weissglühend beständig weisse Dämpfe ausstieß, die sich als weisser Beschlag an Hammer und Amboss absetzten. Es ergab sich ferner, dass das Eisen in starker Hitze unter dem Hammer leicht auseinander fiel; dass es, um ganz zu werden, mehrere Schweisshitzen erhalten musste, dass es an Schweissbarkeit sehr verloren hatte und ganz besonders, dass es in einem hohen Grade kaltbrüchig geworden war. Kein einziger Stab hielt die Probe aus, sondern alle zersprangen schon bei dem Werfen über den Amboss in mehrere Stücke. Die Analyse ergab, dass dieses völlig unbrauchbar gewordene Eisen nur 0,19 Procent Zinn aufgenommen hatte <sup>3)</sup>.

Der technische Director der Blaina-Eisenwerke in Monmouthshire hat dem Verfasser folgende Resultate mitgetheilt, die sich bei den Versuchen ergaben, Schienenköpfe mit Zinn (nach Stirling's Patent) zu härten:

Von  $2\frac{1}{2}$  bis zu 3 englischen Pfunden Blockzinn wurden zu Puddelofenchargen von je  $4\frac{3}{4}$  englischen Centnern Roheisen gefügt, d. h. also beziehungsweise 0,47 und 0,56 Procent. Das Zinn wurde aufgegeben, sobald alles Eisen geschmolzen war. Es schien keinen Einfluss auf den Pud-

<sup>1)</sup> Jahresbericht, L. u. K. 1858. S. 190. — <sup>2)</sup> Jahresber., L. u. K. 1860. S. 188.

— <sup>3)</sup> Eisenhüttenkunde I. S. 508.

delprocess zu haben; aber sobald es aufgegeben worden, erzeugte es eine sehr grosse Menge weissen Rauches, welcher in dicken Wolken aus der Mündung der Esse entwich, bis das Puddeln vorüber war. Das Eisen vertrug beim Luppenmachen nicht dieselbe Hitze, wie ohne den Zinnsatz. Beim Zängen unter der Luppenquetsche zerfiel es sehr zu Stücken und liess sich nur mit Schwierigkeit walzen. Sowohl beim Bearbeiten unter den Rohstabwalzen als auch später beim weiteren Strecken der Stäbe wurden die Zangen der Arbeiter mit einem weissen Niederschlage bedeckt, herrührend von dem weissen Rauch, der während der ganzen Walzarbeit ausgestossen wurde. Dieser Niederschlag liess sich leicht abwischen oder durch Eintauchen der Zangen in das Wasser der Kühlkästen abwaschen. Als man die Rohstäbe packetirt hatte und von Neuem erhitze, um die Deckplatte für den Schienenkopf zu bilden, vertrug das Eisen wiederum weniger Hitze, als solches ohne Zinn, und wenn die gewöhnliche Hitze angewendet wurde, so zerbröckelte und zerbrach es unter den Walzen. Wurde die so mit Zinn gehärtete Deckplatte im Schienepacket weiter verarbeitet, so musste die grösste Sorgfalt angewendet werden, um die Schweissung herbeizuführen; der Kopf wollte nicht die Hitze annehmen, welche für das übrige Eisen des Packetes erforderlich war. Der Rohstab war sehr spröde und krystallinisch, die Deckplatte zwar auch, aber in geringerem Grade; bis zur Vollendung der Schiene war eine beträchtliche Menge des Zinns ausgetrieben, und nur mit Schwierigkeit konnte noch ein rein krystallinischer Kopf erhalten werden.

Longmaid nahm ein Patent auf den Zuschlag von Zinn in geringen Mengen zu Roheisen während des Fein- oder Puddelprocesses <sup>1)</sup>. 1 bis 2 engl. Pfund auf die Ton Eisen, also 0,044 bis 0,089 Proc. <sup>2)</sup> soll das beste Verhältniss sein, die Menge aber niemals 4 engl. Pfund, d. h. 0,178 Proc. übersteigen, sonst würde das Eisen hart und spröde. Der Patentinhaber erklärt, dass durch die Anwendung der erwähnten geringen Mengen die Härte und Festigkeit (*strength*) des Eisens vermehrt werde, und zwar ohne Beeinträchtigung seiner Zähigkeit (*tenacity*). Solcher, fast sinnlos zu nennender Styl findet sich oft in den neueren englischen Patenten und erschwert das Verständniss derselben ungemein.

Faraday und Stodart bemerken in ihrer Abhandlung über die Legirungen des Stahls einfach, dass sich Stahl auch mit Zinn verbinde und äussern Zweifel über den Werth derartiger Legirungen <sup>3)</sup>.

Rinmann stellte zahlreiche Versuche an, Roheisen und Zinn zu legiren. Das mit  $\frac{1}{11}$  an Zinn geschmolzene Metall floss so dünn wie Wasser; es war sehr spröde und hart, hellgrau im Bruche und so dicht wie der beste Gussstahl; es wurde vom Magneten wie reines Eisen angezogen. Rinmann lenkt die Aufmerksamkeit darauf hin, dass diese

<sup>1)</sup> A. D. 1861. Nr. 1863. — <sup>2)</sup> Die Berechnung auf Procent giebt natürlich zugleich die Reduction auf preuss. Centner und Pfunde. Ann. des Bearb. — <sup>3)</sup> Quarterly Journ., loco cit., p. 329.

Legirung nicht rostete, obschon sie länger als ein Jahr an einem feuchten Orte aufbewahrt worden war. Aus diesem Grunde hielt er sie für geeignet zu Ornamenten und Spiegeln; denn sie schmelze leichter als Gusseisen, fliesse dünn und nehme genau die Eindrücke der Form an, habe eine weissere Farbe als Gusseisen, sei ausserordentlich dicht von Structur, lasse sich ausgezeichnet poliren und färbe durch Reibung nicht im Geringsten an die Hand oder an Leinwand ab. Sie giebt einen Ton wie Glockenspeise. Rinmann goss thatsächlich eine Glocke aus Gusseisen, welchem etwas Zinn zugesetzt war, in Sand, und obschon das Experiment nicht vollkommen gut gelang, so war er doch überzeugt, dass ein Zusatz von Zinn den Ton des Eisens verschönern könne.

Auf der Weltausstellung zu London im Jahre 1851 befand sich eine grosse Glocke aus Gusseisen, welches laut Angabe mit einer geringen Menge Zinn legirt war. Ueber diese Glocke hat Denison dem Verfasser folgende Mittheilungen gemacht: „Die Glocke von Stirling's Vereinsmetall (*Stirling's Union Metal*) in der Ausstellung von 1851 war beinahe halbkugelförmig, etwa  $4\frac{1}{2}$  Fuss im Durchmesser und weit dünner im Metall, als Glocken von gewöhnlicher Form und gleichem Durchmesser zu sein pflegen, ja selbst als kleinere von demselben Gewicht. Ihr Klang war nicht so schön als der, welchen bronzene Glocken derselben oder der gewöhnlichen Form geben; und es erforderte einen weit stärkeren Anschlag, um den Ton hervorzubringen. Zuletzt brach sie, als man sie mit einem Schmiedehammer läuten wollte.“ Sie war von dem verstorbenen Morris Stirling ausgestellt worden, welcher ein Patent auf die Legirung hatte <sup>1)</sup>.

Eine kleine Handglocke von derselben Legirung befindet sich in der metallurgischen Sammlung im Museum für praktische Geologie zu London auch der Verfasser hat eine kleine Glocke gegossen aus weissem Roheisen mit Zusatz von 5 Proc. Zinn; der Ton dieser letzteren erscheint ziemlich gut, ist jedoch schriller und von geringerer Schönheit, als der einer Glocke von denselben Dimensionen, deren Metall aus Kupfer mit 24 Proc. Zinn besteht. — Bei einem Zusatz von 20 Proc. Zinn zeigte sich die Legirung der vorigen ähnlich, nur weissere und etwas härter. Ob das hierzu verwandte Roheisen weiss war, kann nicht mit Bestimmtheit gesagt werden, doch ist dies wahrscheinlich. Gleiche Gewichtstheile grauen Roheisens und Zinns zusammengeschmolzen legirten sich nicht ordentlich; denn das Resultat erhielt man beim Zusammenschmelzen von Gusseisen mit dem doppelten Gewicht an Zinn. Eine Mischung von 3 Gewichtstheilen Gusseisen und 10 Zinn gab einen scheinbar ziemlich homogenen König; er war halb-schmiedbar und glich im Bruche einem etwas grobkörnigen Gusstahl; kleine Kügelchen Eisen fanden sich in der Masse zerstreut. Gusseisen mit dem zehnfachen Gewicht Zinn zusammengeschmolzen gab eine augen-

<sup>1)</sup> A. D. 1848. Nr. 12, 288.

scheinlich gleichförmige Legirung, welche zu dünnen Blechen aus-  
 werden konnte; indessen auch sie enthielt zahlreiche Kügelchen  
 eisen.

Bei Versuchen, welche zu Lüttich angestellt wurden, fand man  
 der Zusatz von 2 bis 5 Proc. Zinn zum Gusseisen ein gleichförmig  
 hartes, zerbrechliches Metall von geringer Festigkeit gab <sup>1)</sup>).

Eyferth hat Versuche über die Einwirkung von Zinn auf  
 eisen angestellt <sup>2)</sup>. Nach demselben steigt, wenn 25 Proc. Zinn  
 geschmolzenem grauem Gusseisen gefügt und mit demselben um-  
 werden, die Gesamtmenge des gelösten d. h. des nicht chemisch  
 gebundenen oder des graphitischen Kohlenstoffes an die Oberfläche  
 stande sehr leichten und voluminösen Graphits. Es bildet sich  
 sehr flüssige Legirung, welche nach dem Erstarren grosse  
 zeigt, dabei aber spröde ist und im Bruche Legirungen von  
 Antimon und Arsenik gleicht. Hat man die Legirung ausgegossen,  
 findet man eine erstaunliche Menge Graphit in dem Schmelzgefäß  
 bleibend und am Boden eine andere zinnreichere Legirung, die  
 an der Oberfläche mit einer anhaftenden Lage feinen Graphitpulvers  
 ist; diese Legirung ist weicher, als die andere, aber ebenso  
 glänzender im Bruche. Wird die Operation in einem Tiegel an-  
 und dieser, nach dem Zusatze des Zinns und wiederholtem Umrühren  
 einige Zeit lang heiss gehalten, so vereinigen sich beide Legirungen  
 Ausscheidung des Siliciums zu einer ausserordentlich flüssigen  
 welche nach dem Ausgieessen oft Flocken von Kieselsäure auswirft  
 Bruche dem dichtesten Gussstahl gleicht. Es scheint, als wenn  
 nur den ungebundenen oder graphitischen Kohlenstoff ausscheidet,  
 die Gesamtmenge des gebundenen Kohlenstoffes in der zinnhaltigen  
 Legirung zurückbleibt. Beim Zusatze von etwa 10 Proc. Zinn wird  
 gebundene Kohlenstoff nur theilweise ausgeschieden, und die Legirung  
 welche sehr flüssig ist, kann nach dem Erstarren im Bruche  
 leichtgrauem Roheisen unterschieden werden; sie lässt sich feilen  
 ten, wie gewöhnlicher Stahl. Bei sehr langsamer Abkühlung  
 wird weisses Eisen mit Anhäufungen schuppigen Graphits erzeugt  
 man Zinn zu geschmolzenem weissem Gusseisen, so wird keine  
 Kohlenstoff ausgeschieden, und aus der Legirung fliesst beim Erstarren  
 wieder ein Theil des Zinns aus. Uebrigens hat Eyferth hinsichtlich  
 des Punktes nur einige wenige Experimente angestellt.

[Ann. des Bearb. Rammelsberg wiederholte diese Versuche  
 fand, dass auch Spiegeleisen mit 25 Proc. Zinn geschmolzen eine  
 starke Graphitausscheidung gab, was also dem Schlusse, welchen man  
 aus seinen Experimenten zieht, widerspricht. Der Regulus, welchen

<sup>1)</sup> Ann. des Mines. 3. sér. 3. p. 233. 1833. — <sup>2)</sup> Jahresbericht, 1  
 1861. p. 22.

elsberg erhielt, war krystallinisch<sup>1)</sup>). Schafhäütl fand in einem Siegeleisen 0,117 Proc. Zinn<sup>2)</sup>).

Manche Glockenspeisen, welche im Wesentlichen aus Kupfer und Eisen bestehen, erhalten einen geringen Eisenzusatz, welcher indessen selten 0,18 Proc. übersteigt. Bischof<sup>3)</sup> führt Glocken von Rouen aus dem 16ten Jahrhundert an, deren eine 1,6, deren andere 3,0 Eisen enthält. Ebenso findet sich in manchen Geschützbronzen, die im Wesentlichen aus Kupfer, Zinn und Zink bestehen, ein Eisengehalt von 1,2 — 1,6 Proc.<sup>4)</sup>).

In manchen, für Wellenlager verwendeten Legirungen, spielt Eisen eine wichtige Rolle. So wird in Frankreich vielfach eine Legirung von 10 Thln. Eisen, 25 Thln. Kupfer und 5 Thln. Zinn benutzt.<sup>5)</sup>]

## Eisen und Titan.

Erst seit kurzer Zeit besitzen wir genaue Kenntniss hinsichtlich des metallischen Titans und wir sind hierfür dem zuverlässigen und unerschütterlichen Chemiker Wöhler verpflichtet<sup>6)</sup>).

Es ist, wenn es durch Reduction des Fluortitankaliums mittelst Kalium erzeugt wird, ein amorphes graues Pulver, welches dem bei niedriger Temperatur mittelst Wasserstoffgases reducirten Eisen gleicht. Zweihundertfach vergrößert, erscheint es als zusammengesinterte Klumpen in Eisenfarbe und vollkommen metallischem Glanze. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit prachtvollem Lichte. Die kleinste Menge, eine Flamme gestreut, bildet verbrennend äusserst glänzende, sternartige Funken. In Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt es momentan mit endendem, blitzähnlichem Feuer; in der entstandenen Titansäure ( $\text{TiO}_2$ ) bilden sich eisengraue geschmolzene Kugeln von Titan. Wöhler glaubt, dass kein anderer Körper so energisch in Sauerstoffgas verbrenne. Das Titan gehört zu den wasserzersetzenden Metallen; es entwickelt schon bei 30 Grad aus Wasser Wasserstoffgas. Wöhler setzt keinen Glauben in es durch Reduction von Titansäure in kohlegefütterten Tiegeln durch Erhitzung im Schmiedefeuer nach Berthier, Laugier und Anderen gebleich erhalten, sogenannte messinggelbe oder kupferfarbene Titan, sei denn, man könne beweisen, dass das Titan in zwei verschiedenen allotropischen Zuständen auftrete. Bei hohen Temperaturen verbindet es sich nicht nur mit Sauerstoff, sondern auch mit Stickstoff, und selbst in dem letzteren Gase findet merkwürdiger Weise die Verbin-

---

<sup>1)</sup> Metallurgie, 1865. S. 112. — <sup>2)</sup> Eod. loc. — <sup>3)</sup> Das Kupfer und seine Legirungen. 1865. S. 243. — <sup>4)</sup> Bischof, S. 250. — <sup>5)</sup> Bischof, S. 307. — <sup>6)</sup> Ann. Chim. et de Phys. 3. s. 29. p. 181. 1850.



dung unter Licht und Wärmentwicklung statt <sup>1)</sup>. Wöhler hat drei Verbindungen des Titans mit Stickstoff beschrieben, welche nach den Formeln  $Ti_2N$ ,  $Ti_3N_3$  und  $Ti_3N_2$  zusammengesetzt sind. Eine vierte von der Formel  $Ti_3N$  ist noch nicht isolirt dargestellt worden, ihre Existenz wird aber in einem sogleich zu erwähnenden Hohofenproducte angenommen. Die Verbindungen  $Ti_3N_3$  und  $Ti_3N_2$  können nach Wöhler auch ausgedrückt werden durch die Formeln:  $2 TiN + Ti_3N$  und  $3 TiN + Ti_3N$ .

Titan, wie weiter unten gezeigt werden wird, kommt häufig in geringen Mengen in Eisenerzen vor. In Folge dessen erscheint häufig eine merkwürdige Verbindung des Titans in Form von kupferfarbenen kubischen Krystallen in der eisenreichen Masse, welche sich nicht selten in oder unter dem Bodenstein des Hohofens ansammelt und „Sau“ (englisch *bear*, Bär) genannt wird. Wöhler entdeckte zuerst, dass dies eine Stickstoffcyanititanverbindung sei, welcher die Formel  $TiCy + 3 Ti_3N_2$  zukomme <sup>2)</sup>. Wollaston hatte dies Product schon 1822 untersucht und es für reines Titan ausgegeben.

Nach Karsten finden sich Spuren von Titan in sehr vielen Arten Roheisen; aber es ist fraglich, ob in solchen Fällen das Metall wirklich mit dem Eisen legirt oder darin gelöst ist, oder ob es sich nur im Zustande mechanisch vertheilten Stickstoffcyanititans darin befindet. In dem Eisen, welches die „Sau“ zusammensetzt, kann es wenigstens im Zustande sehr feiner mechanischer Vertheilung existiren, wie sich aus der Einwirkung von Säuren darauf beweisen lässt, da diese das Eisen lösen und die Titanverbindung zurücklassen.

[Anm. d. Bearb. Dieser Körper kommt zwar gewöhnlich in Krystallen vor, die meistens nur Würfelflächen, zuweilen jedoch die des Oktaeders <sup>3)</sup> zeigen; er findet sich aber auch in derben Massen, die häufig in Sprüngen und Rissen als Platten auftreten, übrigens nicht nur in Säuen, sondern auch in den Gestellsteinen, ja selbst in Schlacken.

Glüht man die Krystalle in einem Strome Wasserdampf, so gehen Wasserstoffgas, Ammoniak und Blausäure fort. Merkwürdigerweise behalten die in Titansäure verwandelten Krystalle bei diesem Versuch die Würfelform, bestehen aber, unter dem Mikroskop betrachtet, aus einem Aggregat diamantglänzender spitzer Quadratoktaeder.

Wöhler vermuthet, dass die Bildung dieses Körpers im Hohofen mit der des Cyankaliums zusammenhänge, denn er lässt sich durch Glü-

<sup>1)</sup> Recherches sur le Titane et son affinité spéciale pour l'Azote. Par M. M. F. Wöhler et H. Sainte-Claire Deville. Ann. de Chim. et de Phys. 3. s. 52. p. 92. 1858. — <sup>2)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. 3. s. 29. p. 166. 1850. Er analysirte ein Vorkommen des Hohofens zu Rübeland und fand:

Titan . . . . .	77,26,	nach der Formel berechnet	78,00
Stickstoff . . . . .	18,30	- - -	18,11
Kohlenstoff . . . . .	3,64	- - -	3,89
Graphit . . . . .	0,92	- - -	—
	100,12		100,00

<sup>3)</sup> Rammeisb. Metall. 1865. S. 140.

von Titansäure mit Kaliumeisencyanür darstellen. Es wird durch selben Chemiker auch die schon früher von Zincken gemachte Beobachtung bestätigt, dass die Titanwürfel in starker Hitze flüchtig seien <sup>1)</sup>].

Faraday und Stodart versuchten vergeblich Titan in Stahl einhren. Eine Mischung von Stahlfeilspähen und Titansäure ( $\text{TiO}_2$ ) mit Holzkohle wurde stark erhitzt. Der Stahl schmolz und vereinigte zu einer kleinen Kugel, welche von einer Schlacke bedeckt war, die an den Seiten des Tiegels anhaftete; aber der Stahl enthielt kein Titan. angewandte Temperatur war so hoch, dass die Tiegel weich, ja in zehn Minuten beinahe flüssig wurden <sup>2)</sup>. Bei einem dieser Experimente wurde Menakanit (Titaneisensand) angewendet, aber der erzeugte Stahl enthielt keine Spur Titan, obschon er eine schöne, damascirte Oberfläche angenommen hatte <sup>3)</sup>.

[Anm. d. Bearb. Karsten <sup>4)</sup> nahm an, dass Titan und Eisen sich schwierig verbänden, weil man das Titan (Stickstoffcyanitan) nicht in rothen Körnchen im Roheisen eingesprengt finde und weil das Roheisen, bei welchem sich diese rothen Beimengungen nicht betonen lassen, nur einen höchst unbedeutenden Titangehalt und auch nur als eine mechanische Beimengung zeige, indem derselbe beim Schmelzen abgeschieden werde. Er stellte es überhaupt sehr in Frage, ob sich das Titan mit dem Eisen chemisch verbinde.

Rammelsberg beobachtete Titan in sehr geringer Menge im Spiegeisen von der Loherhütte bei Müsen <sup>5)</sup>].

Riley, welcher in den letzten Jahren viel über Titan arbeitete, fand es unter Anderem auch in feuerfesten Thonen, konnte dasselbe in keiner der vielen von ihm untersuchten Schmiedeeisenproben entdecken, und erst nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es ihm, in diesen Arten Gusseisen Titan aufzufinden <sup>6)</sup>, und zwar 0,5 — 1,1 Proc. <sup>7)</sup>.

Das folgende Experiment wurde von Hochstätter in des Verfassers Laboratorium angestellt. 125 Grains fast reinen, künstlich dargestellten Titansäureoxyds, innig gemischt mit 127 Grains gepulverten Rutils ( $\text{TiO}_2$ ), wurden in einem bedeckten mit Kohle gefüttertem Tiegel einer andertstündigen Weissgluth ausgesetzt. Das Product war zum Theil geschmolzen, zum Theil gesintert. Die Aussenfläche desselben zeigte eine kupferrothe Farbe. Das Ganze wurde nochmals unter Zuschlag 40 Grains Kalk und 60 Grains Glas in einem gleichen Tiegel andertstundenlang auf Weissgluth erhitzt. Dieses zweite Product war unvollkommen geschmolzen, enthielt aber zahlreiche Kügelchen zerstreuten Metalls. Dieselben waren grau-weiss im Bruche, nur schwach schmiedbar und stark magnetisch. Sie lösten sich langsam in kochender Chlorwasser-

<sup>1)</sup> Rammelsberg, Metall. 1865. S. 140. — <sup>2)</sup> Quarterly Journ., a. c. p. 322. — <sup>3)</sup> Phil. Trans., a. c. p. 267. — <sup>4)</sup> Eisenhüttenkunde I. S. 534. — <sup>5)</sup> Metall. 1865. 1. — <sup>6)</sup> Ueber die Art der Analysen vergl. Will, Jahresbericht für 1863. 8. — <sup>7)</sup> Will, Jahresber. 1863. S. 732.

stoffsäure bis auf einen geringen schwarzen Rückstand, welcher 1 hen unter freiem Luftzutritt vollständig verschwand. Keine Si konnte in den Kügelchen entdeckt werden, da nach Fällen eine derselben in Königswasser mittelst Ammoniaks und Auflösen des schlagtes in kalter Schwefelsäure durch langes Kochen der erhaltung auch nicht der geringste Niederschlag erfolgte, wie es doch hätte sein müssen, wenn Titan in einiger Menge vorhanden gewesen wäre.

[Anm. d. Bearb. Schon Karsten führt in seiner Eisenhütte an, dass eine Verbindung von 99 Stahl mit 1 regulinischem Titan wie der beste Stahl verhalte. Die Analyse zeigte, dass das Titan ungleich in der Stahlmasse vertheilt war, woraus er schloss, dass Titan nicht chemisch mit dem Stahl verbunden habe, sondern nur mit demselben gemengt sei. Dieser Titanstahl zeigte nach dem Beizen einen vortrefflichen Damast.]

In der verhältnissmässig kurzen Zeit vom März des Jahres 1861 zum December 1861 hat Robert Mushet nicht weniger als 10 Patente für Verbesserungen in der Darstellung von Eisen und Stahl genommen, welche sich alle im Wesentlichen auf die Anwendung von Titan gründen.

In dem ersten dieser Patente<sup>1)</sup> wird die Benutzung des Titan in Legirung mit Gussstahl als Erfindung in Anspruch genommen; im zweiten<sup>2)</sup> die directe Darstellung von titanhaltigem Stahl durch Zerschmelzung von Schmiedeeisen, Holzkohle und titanhaltigen Substanzen. In dem dritten Patent<sup>3)</sup> ist das Wesentliche etwa Folgendes: Cemente von gefrischter, gepuddelter Stahl, Stahlabfälle, Mischungen dieser verschiedenen Arten Stahl, oder Schmiedeeisen mit kohligten Substanzen in den Verhältnissen als zur Stahlerzeugung nöthig ist, kurz irgend welche Materialien, aus denen durch Schmelzen Gussstahl erzeugt werden kann, werden mit neuseeländischem oder anderem Iserin, oder titanhaltigem Sand und, wenn nöthig, unter Zuschlag kohligter Substanzen geschmolzen. Ist der Stahl sehr kohlenstoffreich, so genügt dies schon allein zur Reduction des Titans in den metallischen Zustand.

Das vierte Patent führt den Titel: „Eine Verbesserung oder Verbesserungen in der Darstellung von Titan- und Eisenlegirungen“. Wesentliche dieser Verbesserung soll sein, dass aus Iserin oder Titan sand die genannten Legirungen in einem Hoh- oder Cupoloofen werden, vorzüglich bei Anwendung heissen Windes und unter Zusatz harziger oder bituminöser Substanzen. Das Product soll eine kohlenhaltige Titaneisenlegirung sein. Soll es für Gussstahlerzeugung verwendet werden, so wird bei seiner Darstellung Holzkohle als Brennmaterial empfohlen.

<sup>1)</sup> Bd. I., S. 535. — <sup>2)</sup> A. D. 1859, März, Nr. 703. — <sup>3)</sup> A. D. 1861, Nr. 1115. — <sup>4)</sup> A. D. 1860, Sept. 29, Nr. 2365. Eine Verbesserung in der Darstellung von Gussstahl. — <sup>5)</sup> A. D. 1860, Dec. 8, Nr. 3010.

dem fünften ebenso betitelten Patent<sup>1)</sup> soll Ilmenit oder Eisenerz zur Darstellung kohlenstoffhaltigen Titaneisens verwendet.

Das sechste Patent<sup>2)</sup> lautet auf „Verbesserungen“ der früheren, die das Titan zur Gussstahldarstellung betreffenden Patente.

Das siebente Patent<sup>3)</sup> bezieht sich auf den Zuschlag von titanhaltigen Erzen bei der Erzeugung von Stabeisen oder Stahl aus flüssigem Eisen unter der Einwirkung von Gebläseluft und hatte offenbar den Zweck, die Anwendung solcher titanhaltiger Substanzen bei dem beschriebenen Process zu verhindern.

Das achte Patent<sup>4)</sup> wird als Erfindung Folgendes beansprucht: Titanhaltige Materialien werden mit einer Mischung grobkörniger Feineisens und pulverisirten Titanerzes, Titansäure, Titanleuroxydirtes Ilmenits (Titaneisenerzes) in einem Tiegel gegen die Güte des so erzeugten Gussstahles zu verbessern.

Das neunte Patent<sup>5)</sup> soll Spiegeleisen oder ein ähnliches Gussstahl geschmolzen werden, vorzüglich um dadurch demselben entgegen zu arbeiten.

Das zehnte Patent<sup>6)</sup> wird als geistiges Eigenthum die Erfindung des Zuschlages von titanhaltigen Erzen mit Rotheisenstein in Anspruch genommen, durch ein verbessertes titanhaltiges Roheisen erhalten werden soll, welches sich weit vorzüglicher zu ausgezeichneten Stahl- und Eisensachen als irgend eine andere kohlenstoffhaltige Titaneisenlegirung. Das elfte Patent<sup>7)</sup> will sich der Inhaber das Recht vorbehalten, eine titanhaltige Legirung der drei Metalle: Eisen, Titan und Mangan zu erfinden.

Das sechste Patent<sup>8)</sup> gewährt eine ausschliessliche Berechtigung, ein titanhaltiges Homogeneisen mit der im vorigen Patent angeführten Legirung zu vereinigen. Diese Legirung enthält nach der Erfindung gewöhnlich ein wenig Silicium, aber die Menge soll so gering, dass sie durchaus nicht nachtheilig auf die Güte des Gussstahls oder Homogeneisens, in welches sie übergeht,

Das zehnte Patent schliesslich umfasst den Zuschlag von titanhaltigen Erzen zu gewöhnlichem Roheisen oder gefeintem Eisen oder Eisenpulver im Puddelofen, um dadurch die Qualität des erzeugten Stahls zu verbessern.

Man kann den Werth einer Erfindung nach der Zahl der Patente schätzen, die zu ihrem Schutze genommen sind, so liesse sich an

860. Dec. 10. Nr. 3030. — <sup>2)</sup> A. D. 1860. Dec. 12. Nr. 3045. — Dec. 13. Nr. 3070. — <sup>4)</sup> A. D. 1861. Jan. 21. Nr. 163. — <sup>5)</sup> A. D. 1861. Nr. 473. Hierin (Seite 12) kommt die lächerliche Bezeichnung „Spiegeleisen“ vor, die nicht gerade für die hüttenmännische Bildung dieses Wortes spricht. — <sup>6)</sup> A. D. 1861. Oct. 19. Nr. 2609. — <sup>7)</sup> A. D. 1861. Dec. 13. Nr. 3070. — <sup>8)</sup> A. D. 1861. Nov. 1. Nr. 2744.

der Mushet's nicht zweifeln. Dreizehn Patente für einen Mann und auf die alleinige Anwendung des Titans in der einen oder der anderen Form zur Eisen- und Stahldarstellung ist in der That selbst in den Annalen der englischen Patentgesetzgebung ein merkwürdiger Fall.

Man dürfte vermuthen, dass der so auf alle mögliche Weise vor Nachahmung geschützte „Titanstahl“ doch keinen unbedeutenden Werth nicht nur für den Erfinder, sondern auch für die Welt habe. Zeitungen und Journale sind zur Kundmachung seiner unvergleichlichen Vortreflichkeit reichlich beansprucht worden; alle mögliche Artikel aus „Titanstahl“ sind in London, Birmingham u. s. w. in Schaufenstern, Ausstellungen<sup>1)</sup> und wo es immer anging, dem Kauflustigen vorgeführt worden, und doch hat das sonst so leichtgläubige Publicum keinen Werth auf diese metallurgische Erfindung gelegt. Ja einige Analytiker, deren Geschicklichkeit und Glaubwürdigkeit durch ihren Ruf verbürgt ist, haben „Titanstahl“ analysirt und — keine Spur Titan darin entdeckt. Freilich kann dagegen aufgeführt werden, dass die untersuchten Proben Titanstahl zufälliger Weise ausnahmsweise kein Titan enthielten, wie es bezüglich des Wolframs sich auch mit manchen Proben „Wolframstahl“ nach Wagner verhalten hat; oder dass bei der Schwierigkeit, geringe Mengen Titan im Eisen nachzuweisen, negative Resultate nur Folge der Unvollkommenheit der analytischen Methode, also nicht entscheidend seien. Indessen ist es Herrn Mushet auch nicht gelungen, die Praktiker von den unübertreflichen Eigenschaften seines „Titanstahls“ zu überzeugen.

## Eisen und Blei.

Rinmann erhielt, als er eine Mischung von Mennige und Eisenoxyd mit schwarzem Fluss reducirt, Blei, von welchem er annahm, dass es eisenhaltig sei; es war härter als gewöhnliches Blei. Er schloss hieraus, dass zwar Blei etwas Eisen auflösen könne, nicht aber Eisen Blei aufnehmen. Es gelang ihm nicht, eine Legirung dieser Metalle durch directe Erhitzung beider im metallischen Zustande zu erzielen<sup>2)</sup>, noch gelang dies Karsten. Die erfolgende metallische Masse besteht jedesmal aus zwei Lagen, einer oberen von Eisen und einer unteren von Blei. Dagegen erhielt Karsten, als er Glätte mit einem Ueberschuss an reinem Stabeisen<sup>3)</sup> bei sehr hoher Temperatur reducirt, einen Bleiregulus, eine schwarze, bleihaltige Eisenschlacke und einen vollkommen geflossenen, vom Bleikönige rings um-

<sup>1)</sup> Die Londoner Ausstellung von 1862 zeigte vortreffliche Waaren, welche angeblich aus Titanstahl bestanden und wozu der bekannte Titaneisensand von der Küste Neuseelands das Material geliefert haben sollte. Analysen hiervon sind nicht bekannt geworden. Anm. des Bearb. — <sup>2)</sup> Geschichte des Eisens, I. S. 508.

— <sup>3)</sup> Zu jedem von fünf Versuchen wurden 100 Theile Stabeisen und 300 Theile Blei angewendet.

geschlossenen Eisenkönig, in welchem er als Mittel mehrerer Analysen 1,06 Proc. Blei und 97,94 Proc. Eisen fand. Der Eisenregulus verhielt sich durchaus nicht wie reines Stabeisen, sondern hatte ein grobes lättriges Gefüge; er liess sich zwar ausplatten, bekam aber bald Kantentrübe und war spröde, ohne im geringsten hart zu sein. Dagegen nimmt das Roheisen, d. h. kohlenhaltiges Eisen, bei der Reduction der Glätte kein Lei in sich auf<sup>1)</sup>.

Sonnenschein veröffentlichte Folgendes über eine Legirung von Eisen und Blei aus einem Hohofen der Marienhütte in Oberschlesien, auf welchem bleihaltige Brauneisensteine verschmolzen wurden. Nach einer fünfjährigen Hüttenreise hatte sich Blei unter dem Heerde Bahnen gessen, etwa sechs Zoll unterhalb des Stichloches; bei jedem Abstich floss es mit dem Roheisen aus. In Folge dessen machte man absichtlich eine Höhlung unter dem Stichloche, in welcher sich das Blei sammeln konnte und welche mehrere Male im Verlauf von vierundzwanzig Stunden geleert wurde. Nach achtzehn Monaten hatte man 526 Centner Blei erlitten<sup>2)</sup>. Nachdem der Ofen sieben Jahre ununterbrochen im Gange gewesen war, wurde er ausgeblasen. Beim Ausbrechen fand man nicht nur viel Blei in der Sau, sondern auch verschiedene Anhäufungen von Krystallen, an denen einige irrthümlich wegen ihres Ansehens für Stickstoffcyanit gehalten wurden. Diese Krystalle waren Würfel, welche hier und da kuppenförmig über einander gelagert waren; aber es fanden sich auch ruppen nadelförmiger, federartiger Krystalle, welche die folgenden Charaktere zeigten: Ihre Farbe war grösstentheils messinggelb, aber an einzelnen Stellen von eigenthümlich glitzerndem Blau. Sie waren weich, was härter als Blei, liessen sich leicht schmieden, ihre Oberfläche hatte eiglanz; das specifische Gewicht war = 10,560; sie wurden stark vom Magneten angezogen. Aus mehreren Analysen ergab sich die Zusammensetzung der Krystalle wie folgt:

Blei = 88,76 Proc., berechnet 88,08 Proc.

Eisen = 11,14        "        "        11,92        "

entsprechend der Formel:  $2\text{Pb} + \text{Fe}$ . Sonnenschein vermuthet, dass diese interessante Legirung sich durch lange andauernde Einwirkung gasförmigen Bleies auf metallisches Eisen gebildet habe. Die bereits erwähnten rothen krystallinischen Gruppen waren zum Theil von Mennige umgeben; die Krystalle waren Würfel oder Ableitungen davon; sie hatten einen eigigen Glanz. Es zeigte sich, dass sie reines Blei waren, welches oberflächlich mit einer ausserordentlich dünnen Lage rothen Oxydes überzogen war<sup>3)</sup>.

Nach Dick sollen die eisernen durchlöchernten Löffel, welche beim

<sup>1)</sup> Eisenhüttenkunde I. S. 506. — <sup>2)</sup> Die Gewinnung von Blei ist nichts Seltenes bei Eisenhohöfen. Häufig frisst es sich durch den Bodenstein und wird allmählig aus der unter diesem befindlichen Sandschicht abgezapft. So gewinnt man auf jedem der Hohöfen der Concordiahütte zu Ichenberg bei Eschweiler jährlich circa 316 Centner Blei. Anm. des Bearb. — <sup>3)</sup> Chem. Gaz. 14. S. 434. 1856.

Pattinson'schen Entsilberungsprocess gebraucht werden, im Verlauf der Zeit vollständig von Blei durchdrungen werden.

Biewend in Clausthal hat eine Legirung beschrieben, welche durch Erhitzung einer bleireichen Schlacke mit Eisen in einem mit Kohle gefütterten Tiegel erfolgte. Der grösste Theil des Bleies war verflüchtigt. Die Legirung zeigte sich gut geschmolzen, war hart und brüchig und liess sich nur schwach unter dem Hammer ausplatteln, ohne zu reissen; der Bruch war kleinkörnig-blättrig, an Farbe zwischen stahlgrau und zinneweiss. Sie bestand aus:

Eisen = 96,76 Proc.

Blei = 3,24 „ <sup>1)</sup>.

Der Verfasser hat Karsten's Experiment, die Reduction von Glätte mit Eisen, wiederholt, ohne dass es ihm glückte, die Resultate desselben bestätigt zu finden. Es wurden sowohl schmiedeeiserne, als thönerne Tiegel angewendet; die letzteren werden sofort zerfressen und vom erzeugten Eisenoxyd, wenn nicht schon vorher von der Glätte selbst, durchbohrt. Es wurde auch vergeblich versucht, eine Legirung herzustellen, welche der von Sonnenschein beschriebenen ähnlich wäre, und es gelang überhaupt nicht, eine entschiedene Legirung von Eisen und Blei zu erzielen.

[Anm. d. Bearb. Mehrfache Legirungen von Kupfer mit Blei, Zinn und Eisen oder mit Blei, Zink, Zinn und Eisen werden für Maschinentheile verwendet. Bischof <sup>2)</sup> giebt folgende Verhältnisse an:

Zapfenlagermetall nach	Kupfer	Zink	Zinn	Blei	Eisen
Blaue . . . . .	81,17 Proc.	— Proc.	15,2 Proc.	14,6 Proc.	0,9 Proc.
Axenlager für Locomotiven	73,5 „	9,5 „	9,5 „	7,5 „	0,5 „
Stephenson's Kolbenringe					
für Locomotiven . . . . .	84 „	8,3 „	2,9 „	4,3 „	0,4 „
Zapfenlager nach Stolba . . . .	72,4 „	20,9 „	4,7 „	1,5 „	0,5 „

Eine von Vielen für tellurisches gediegenes Eisen angesehene, zu Gross-Kamsdorf in Thüringen gefundene Masse enthielt 92,5 Proc. Eisen, 6 Proc. Blei, 1,5 Proc. Kupfer <sup>3)</sup>.]

## Eisen und Antimon.

Eisen und Antimon vereinigen sich leicht durch Schmelzung und geben harte, spröde, weisse, leicht schmelzbare Legirungen von geringerem specifischem Gewicht, als dem Mittel der specifischen Gewichte der sie zusammensetzenden Metalle entspricht. Antimon soll in höherem Grade

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 23. S. 252. — <sup>2)</sup> Das Kupfer und seine Legirungen, Berlin 1865. S. 223. — <sup>3)</sup> Vergl. Eisen und Nickel.

als irgend ein anderes Metall den Magnetismus des Eisens zerstören. Nach Berthier ist die 70.5 Proc. Antimon enthaltende, der Formel  $\text{FeSb}$  entsprechende Legirung bei den höchsten Temperaturen unzersetztbar, während Legirungen mit grösserem Antimongehalt bei 150° (Wedgwood's Pyrometer) so lange Antimon verlieren, bis der Rückstand die Zusammensetzung jener Formel erreicht hat<sup>1)</sup>.

Eine Legirung von 1 Gewichtstheil Antimon und 2 Eisen giebt Feuer unter der Feile<sup>2)</sup>.

Folgende Experimente sind von Richardson in des Verfassers Laboratorium angestellt worden. Das Antimon des Handels und dicker Eisendraht waren die Materialien dabei. Die Schmelzung wurde in Thontiegeln mit verschmierten Deckeln vorgenommen.

1. 224 Grains Eisen, 255 Grains Antimon, entsprechend der Formel  $\text{Fe}_2\text{Sb}$ . Ein gut geschmolzener König resultirte: er wog 479 Grains, hatte also einen Verlust von 3 Grains erlitten. Er war mattgrau, spröde, körnig im Bruche.

2. 200 Grains Eisen, 200 Grains Antimon. Ein gut geschmolzener König wurde erhalten; er wog 390 Grains, hatte also einen Verlust von 10 Grains erlitten. Seine Charaktere waren denen des vorigen ähnlich.

3. 297 Grains Eisen, 3 Grains Antimon. Es erfolgte ein gut geschmolzener König von 292 Grains Gewicht, welcher demnach 5 Grains Verlust erlitten hatte. Er war nicht ganz so spröde als die Producte des ersten und zweiten Experiments, hatte einen helleren Glanz, war aber im Bruche jenen ähnlich.

Karsten liess, um den Einfluss des Antimons auf das Stabeisen kennen zu lernen, auf der Kreuzburger Hütte in Oberschlesien Frischversuche im Grossen ausführen. Es wurde dem zu verfrischenden Roheisen nach dem Einschmelzen etwa 1 Proc. Antimon zugesetzt. Das Antimon äusserte ungeachtet seiner grösseren Flüchtigkeit, welche eine geringere Einwirkung hätte erwarten lassen sollen, einen weit nachtheiligeren Einfluss auf die Güte des Stabeisens als eine gleiche Menge Zinn. In der Schweisshitze war dasselbe Rauchen des Eisens bemerkbar, wie bei dem Zinn, allein das Stabeisen verhielt sich noch weit brüchiger und liess sich nicht allein in der Kälte mit grosser Leichtigkeit zer schlagen, sondern war auch rothbrüchig. Das Eisen hatte nicht allein seine Schweissbarkeit in hohem Grade verloren, sondern war auch so überaus kaltbrüchig geworden, dass die Stäbe schon bei dem Ausschmieden unter dem Hammer zersprangen. Die Analyse ergab einen Antimongehalt von nur 0,23 Proc. — Karsten entdeckte auch 0,114 Proc. Antimon in einer Probe Stabeisen, welches sich durch einen hohen Grad von Kaltbruch unvortheilhaft auszeichnete; daneben fand sich nur ausser einem höchst unbedeutenden Schwefelgehalt ein Phosphorgehalt von 0,38 Proc., welcher nach Karstens Erfahrung nicht im Stande ist,

<sup>1)</sup> Tr. 2. p. 217. — <sup>2)</sup> Thénard, Tr. de Chim. 2. p. 247. 1834.



Kaltbruch in bemerkbarem Grade zu bewirken. Es musste daher der gefundene unbedeutende Antimongehalt für völlig ausreichend erachtet werden, dem Eisen eine kaltbrüchige Eigenschaft mitzuthellen<sup>1)</sup>.

Für Lager wird von Hartshone ein Metall empfohlen, welches durch Zusammenschmelzen von 2 Kilogramm Eisen, 188 Gramm Kupfer, 31 Gramm Zinn und ebenso viel Antimon erhalten wird. Nach Abzug des entstehenden Verlustes von 2 Kilogramm würde die Legirung enthalten:

8,35 Kupfer  
1,38 Zinn  
1,38 Antimon  
88,89 Eisen.<sup>2)</sup>

## Eisen und Wismuth.

Die alten Metallurgen waren sehr verschiedener Ansicht über die Legirungsfähigkeit von Eisen und Wismuth. Einige<sup>3)</sup> behaupteten, dass diese Metalle sich leicht vereinigten, andere<sup>4)</sup>, dass sie gar keine Legirung eingingen. — Es ist wahrscheinlich, sagt Karsten<sup>5)</sup>, dass bei dem Wismuth dieselben Verhältnisse wie bei dem Blei eintreten, und dass das Eisen etwas Wismuth aufnimmt. Zu ermitteln bleibt noch, ob viel Wismuth etwas Eisen aufzulösen vermag. Karsten stellte einen Frischversuch mit einem Zusatz von Wismuth an, wobei sich ergab, dass ein Zusatz von 1 Proc. Wismuth durchaus keinen Einfluss auf die Beschaffenheit des Eisens äusserte, obwohl der Gang etwas roh gewesen war. Durch die Analyse ward der Wismuthgehalt des Stabeisens zu 0,081 Proc. angemittelt.

Nach einem Versuche von Hassenfratz<sup>6)</sup> liess sich mit Wismuth behandeltes Eisen zwar gut schmieden, verhielt sich aber doch etwas rothbrüchig und schien besonders durch das Ablöschen im Wasser sehr brüchig zu werden.

## Eisen und Nickel.

Faraday und Stodart schmolzen diese Metalle in verschiedenen Verhältnissen zusammen und fanden, dass sie sich gut legirten<sup>7)</sup>.

<sup>1)</sup> Eisenhüttenkunde, I. 524. — <sup>2)</sup> Bischof, S. 307. — <sup>3)</sup> Brand, Henkel, Gellert. — <sup>4)</sup> Beaumé, Rinmann. — <sup>5)</sup> Eisenhüttenkunde I. S. 522. — <sup>6)</sup> Hassenfratz, l. c. III. 162. — <sup>7)</sup> Quarterly Journ. a. c. p. 324.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

1. Hufnägel wurden mit 3 Proc. reinen Nickels geschmolzen. Die Legirung war so schmiedbar und gut unter dem Hammer zu bearbeiten, wie reines Eisen. Wurde sie polirt, so zeigte sie sich weisser als Eisen. Das specifische Gewicht war 7,804 und das einer gehämmerten Legirung von Stahl mit 3 Proc. Nickel = 7,750.

2. Hufnägel wurden mit 10 Proc. Nickel geschmolzen. Die Metalle hatten sich vollständig verbunden, aber die Legirung war wenig schmiedbar und mehr zum Rissigwerden unter dem Hammer geneigt. Polirt spielte sie ins Gelbe. Das specifische Gewicht war = 7,849, während Stahl mit 10 Proc. Nickel legirt = 7,684 ergab. Diese Legirungen rosteten weniger schnell, als reines Eisen, aber es fand sich, dass Nickel im Eisen nicht der Art das Rosten verhinderte, wie man früher allgemein annahm, da in der Stahllegirung mit 10 Proc. Nickel wurde durch letzteres das Rosten sehr bedeutend beschleunigt, anstatt verzögert zu werden.

Berthier giebt an, dass Eisen und Nickel sich sehr leicht in allen Verhältnissen legiren, und dass die Legirungen dieselben Eigenschaften wie reines Eisen haben, nur seien sie weisser. Er beschreibt eine Legirung mit einem Nickelgehalte von 8,3 Proc., also der Formel  $\text{Fe}_{12}\text{Ni}$  entsprechend, welche er darstellte durch Reduction einer Mischung der Oxide von Eisen und Nickel in einem mit Kohle gefütterten Tiegel; sie war halb-schmiedbar, sehr fest, feinkörnig, aber etwas schuppig im Bruche. Ihre Zusammensetzung ist dieselbe wie die des Eisens in dem Meteoriten von Bogatá<sup>1)</sup>.

Die folgenden Experimente über Legirungen des Eisens und Nickels sind in des Verfassers Laboratorium von Richardson angestellt worden. Das dabei benutzte Nickel war aus der Fabrik von Evan und Askin in Birmingham, und von dem Grade der Reinheit, bei welchem es in der Praxis als reines Nickel bezeichnet wird. Das Eisen befand sich im Zustande feinen Drahtes. Die Schmelzung wurde unter Spiegelglas in Thoniegeln vollführt. Die Metalle schienen sich vollständig zu legiren.

1. Mit 1 Proc. Nickel. Angewandte Mengen: 495 Grains Eisen, 5 Grains Nickel. Das Product war ein gut geschmolzener König von 490 Grains Gewicht, so dass also der Verlust 10 Grains betrug. Seine Oberfläche war theilweise mit einer schwarzen Haut bekleidet. Nachdem er zur Hälfte mit einem Hartmeissel durchgehauen war, brach er vollständig auseinander. Der Bruch erschien in allen Beziehungen einem reinen Eisenkönig nach der Schmelzung ähnlich.

2. Mit 5 Proc. Nickel. Angewandte Mengen: 285 Grains Eisen, 15 Grains Nickel; der Verlust betrug 10 Grains. Die Legirung schien vollständig gelungen zu sein. Die Oberfläche des Königs war zum grössten Theil mit schwarzem Glühspahn dünn überzogen. Er war spröder als der

<sup>1)</sup> Traité 2. p. 216.

des ersten Versuches. Der Bruch war glänzend und feinkörnig, hatte aber nicht die bläulich-graue Färbung des Eisens.

3. Mit 20 Proc. Nickel. Angewandte Mengen: 240 Grains Eisen und 60 Grains Nickel. Der Verlust betrug 20 Grains. Die Oberfläche des Königs war glatt und überall frei von Glühspahn. Die Legirung zeigte sich spröde und zerbrach beim Anhauen mit dem Hartmeissel mit einem ausserordentlich unregelmässigen Bruche, dessen Ansehen schwer zu beschreiben ist: er war etwa fasrig-säulenförmig abgesondert zu nennen; unter der Lupe erschien er sowohl in der Richtung der fasrigen Bündel als rechtwinklig dagegen äusserst feinkörnig. Der Glanz war matt. Die Farbe der frisch abgeschabten Oberfläche des Königs war bläulich-weiss, unbearbeitet zeigte sie einen Stich ins Gelbe. Das specifische Gewicht war = 7,917.

4. Mit 50 Proc. Nickel. Angewandte Mengen: 200 Grains Eisen, 200 Grains Nickel. Der Verlust betrug 20 Grains. Das äussere Ansehen des Königs glich dem des dritten Versuches; er war glatt, frei von Glühspahn, matt, hatte eine nur durch oberflächliches Anlaufen gelb gefärbte Aussenfläche; denn wenn sie abgeschabt wurde, trat eine bläulich-weiße Farbe hervor. Die Legirung liess sich unter dem Hammer merklich ausplatten, war aber dessen ungeachtet spröde. Der Bruch, der auf die gewöhnliche Weise erhalten wurde, war dem aller vorherbeschriebenen Könige unähnlich; er war eben, gleichförmig und feinkörnig, sehr ähnlich dem des Gussstahls; beobachtete man ihn aber unter wechselnden Richtungen des auffallenden Lichtes, so schien er aus einer Anhäufung schimmernder Punkte zu bestehen, wie dies bei ebenso feinkörnigem Gussstahl wohl nicht vorkommt. Das specifische Gewicht war = 8,200.

Alle diese Legirungen zogen die Magnetnadel stark an, und die beiden letzteren zeigten sich einer hohen Politur fähig, obwohl sie die Feile verschmierten.

Es wurden Stücke dieser beiden Legirungen gefeilt und polirt, dann mehrere Tage in Berührung mit sehr verdünnter Schwefelsäure liegen gelassen, es zeigte sich aber keine Damascirung.

Longmaid hat ein Patent auf die Darstellung von Legirungen aus Eisen und Nickel genommen, wobei letzteres nicht mehr als 4 Unzen pro Ton Eisen oder 0,0122 Proc. betragen sollte. Das Nickel wird während des Fein- oder Puddelprocesses zugefügt. Das so erzeugte Eisen soll bedeutend an Qualität verbessert sein. Der Patentinhaber mag vielleicht wirklich von der Wahrheit seiner Behauptung überzeugt sein <sup>1)</sup>!

Liebig prüfte Legirungen von Nickel mit Eisen und Stahl, welche von Wolf zu Schweinfurt, einem tüchtigen Fabrikanten, angefertigt worden waren. Der Nickelstahl hatte das Aussehen und die Eigenschaften des ächten Damascener Stahls und das Nickeisen zeigte, auf gewöhnliche Weise vorbereitet, gleichfalls eine prachtvollte Damascirung <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> A. D. 1861. Nr. 1863. -- <sup>2)</sup> Annalen der Pharmacie 2. S. 237. 1832.

Fairbairn berichtete über die Resultate von Experimenten, angeht, um die absolute Festigkeit einiger Legirungen von Nickel und Eisen, welche dem Meteoreisen in der Zusammensetzung glichen, zu bestimmen<sup>1)</sup>. Für die erste Reihe derselben war das angewandte Nickel einem Nickelerze auf einem trocknen Wege, der übrigens wegen gelinder Ausführlichkeit unverständlich bleibt, dargestellt worden.

Roheisen Nr. 3 von Blaesåvon, nicht Schmiedeeisen, wurde als solches Material zur Herstellung der Legirungen gebraucht. Da über die Festigkeit des Nickels nichts angegeben ist, so haben diese Experimente so wie gar keinen Werth.

Zu einer zweiten Reihe von Experimenten wurde, laut Angabe, vollständig reines Nickel und Roheisen derselben Art wie vorher angewendet. Festigkeit des Roheisens wurde durch Zusatz von  $2\frac{1}{2}$  Proc. Nickel merklich vermindert. Wurde nämlich die Festigkeit jenes zu 100 gesetzt, so zeigte das Mittel von sechs Experimenten für die Legirung nur

Hiernach scheint also das Nickel die Fähigkeit des Roheisens, dem Stoss zu widerstehen, wesentlich zu beeinträchtigen. [Anm. d. Bearb. Nickel geht bei Verschmelzung nickelhaltiger Erze mit dem Roheisen und aus diesem in das Stabeisen in geringen Mengen über. Ausserst geringe Mengen fand Streng im Roheisen von Königsberg am Harz. Rubach fand 1,53 Proc. Nickel, Mrazek 0,021 Proc. Nickel in verschiedenen Sorten Stabeisen<sup>2)</sup>.

Neusilbersorten, welche im Wesentlichen aus Legirungen des Kupfers, Zinks und Nickels bestehen, enthalten häufig Eisen, dessen Gehalt selten über 3,4 Proc. steigen dürfte<sup>3)</sup>. Eine Neusilber ähnliche Legirung soll durch das Zusammenschmelzen von 2 Thln. Kupfer,  $\frac{1}{4}$  Thl. Nickel und 1 Thl. Eisen (also 23,5 Proc.) erzielt werden, bezweifelt dies Bischof<sup>4)</sup>, da das viele Eisen die Legirung äusserst spröde und spröde machen, sich auch wahrscheinlich überhaupt nicht dem Neusilber legiren werde.

Es dürfte hier der Ort sein, Einiges über das auf der Erde vorkommende gediegene Eisen zu sagen. Während gediegenes Eisen als natürliches Vorkommen tellurischen Ursprungs zum Theil überhaupt zweifelhaft, mindestens sehr selten ist, so findet es sich häufig in Gestalt von Meteoriten, also kosmischer Herkunft, und führt dann fast ohne Ausnahme einen meist 3 bis 8 Proc. betragenden Nickelgehalt. Gediegenes Eisen tellurischen Ursprungs soll sich zu Gross-Kamsdorf in Thüringen auf der Grube Eiserner Johannes gefunden haben, doch wird dieser Körper von G. Breithaupt und Seebach, für ein Kunstproduct angesehen; seine Zusammensetzung war: 92,5 Proc. Eisen, 6 Proc. Blei und 1,5 Proc. Kupfer. Neumann fand ein Vorkommen in der böhmischen Kreide bei

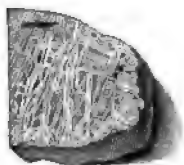
<sup>1)</sup> Proceedings of the Manchester Philosophical Society, March 9. 1858. — <sup>2)</sup> Berl. Handb. III. 58. — <sup>3)</sup> Bischof. Das Kupfer und seine Legirungen. S. 273. — <sup>4)</sup> Loco cit.

Chotza, Bornemann ein solches in der Lettenkohle von Thüringen; ferner führt man es in stalaktitischer Form aus dem Gebirge von Quille bei Grenoble auf, wo es auf einem Gange von oxydischen Eisenerzen im Gneise mit zersetztem Schwefelkies brach. Vielleicht durch Steinkohlenbrände erzeugt ist das gediegene Eisen von Labouiche (Allier) und la Salle (Aveyron). Eisenschüppchen im Platinsand rühren wohl meist von den gebrauchten Gezähstücken her, so z. B. in den Platinsandablagerungen des Ural und der Cordillere von Choco, und ähnlich in den Goldsandablagerungen am Altai. Im Canaangebirge in Connecticut (Nordamerika) bei South-Meetinghouse soll ein einziges Mal ein Stück im Glimmerschiefer gefunden worden sein, welches aus 91,8 Proc. Eisen und 7 Proc. Kohlenstoff bestand. Auch Minas Geraes in Brasilien wird als Fundort angeführt. Endlich kommt es in mikroskopisch feinen Theilen im Basalt vor<sup>1)</sup>. Am St. Johns River bei der Colonie Liberia in Westafrika soll auf gediegenes Eisen ein förmlicher Bergbau getrieben werden. Es soll daselbst mikroskopische Krystalle von Quarz und Magneteisenerz umschließen. Ausser diesen Vorkommnissen scheint alles auf der Erde im gediegenen Zustande gefundene Eisen kosmischen Ursprungs zu sein.

Die ersten bestimmten Angaben über die Natur des meteorischen Eisens rühren von Howard aus dem Jahre 1802 her, der die Entdeckung machte, dass dies Eisen Nickel enthalte. Klaproth, Stromeyer und besonders Berzelius erweiterten unsere Kenntniss von den Eisenmeteoriten und bestätigten deren Nickelgehalt<sup>2)</sup>.

Das Meteoreisen ist im Allgemeinen nicht als homogene Masse, sondern als Gemenge anzusehen. Das beweisen die von Widmannstätten in Wien 1808 zuerst entdeckten und nach ihrem Entdecker benannten Figuren, welche hervortreten, sobald eine geschliffene und polirte Fläche des Meteoreisens mit schwacher Säure geätzt wird. Diese Figuren werden durch schiefwinklig sich durchkreuzende Systeme schmalen, unter einander parallel gehender Streifen gebildet. Während die so gebildeten Felder matt erscheinen, werden sie von metallisch glänzenden Leisten eingefasst, welche, da sie wenig oder gar nicht von verdünnten Säuren angegriffen werden, erhaben bleiben, so dass ein derart angeätztes Stück Meteoreisen wie eine gestochene Stahlplatte direct zum Abdruck benutzt werden kann.

Fig. 3.



Es zeigen indessen nicht alle Eisenmeteorite diese Figuren, sondern manche nur gerade und unter einander parallele Linien, welche sich nach Neumann auf die Krystallform des Hexaëders zurückführen lassen<sup>3)</sup>.

Als ein Beispiel der Figuren, welche sich beim

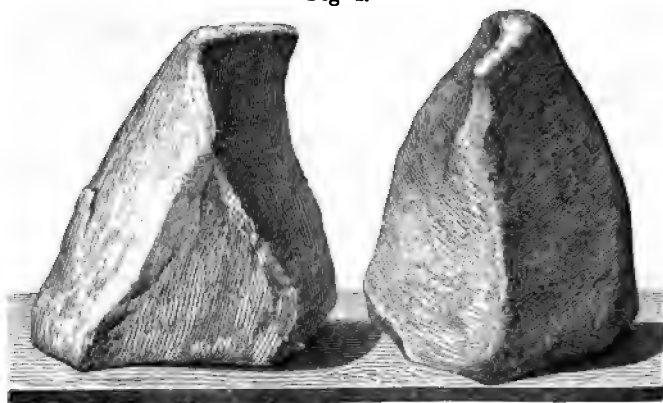
<sup>1)</sup> Quenstedt, Mineralogie, 1863, und Naumann, Elemente der Mineralogie, 1863. — <sup>2)</sup> G. Rose, Beschreibung und Eintheilung der Meteoriten; Berlin 1844. S. 30 u. ff. — <sup>3)</sup> Rose, loc. cit. 44.

tzen auf Meteoreisen zeigen, möge die beistehende, sehr getreue Abbildung dienen (Fig. 3).

Der längliche dunkel gehaltene Körper darin ist Schwefeleisen, die iden nebeneinander liegenden schwarzen Punkte sind wahrscheinlich Irom Eisenstein. In einer gewissen Richtung zeigt die Fläche im Sonnenlicht eine stark glänzende parallele Linien.

Dieses Stück ist von einem 82 Pfund schweren Meteorite genommen, welcher in einem Sandsteinbruche bei Obernkirchen (Schaumburg) 15 Fuss unter der Oberfläche gefunden wurde und von Wicke und Wöhler beschrieben und analysirt worden ist <sup>1)</sup>. Das Stück hatte die Gestalt der nachstehenden Figuren (Fig. 4), welche  $\frac{1}{6}$  der natürlichen Grösse ben.

Fig 4.



Das specifische Gewicht ist 7,12; die Analyse ergab:

Eisen . . . .	90,95 Proc.
Nickel . . . .	8,01 "
Phosphor . . . .	0,64 "
	<hr/>
	99,60 Proc.

Reichenbach <sup>2)</sup> unterscheidet bei denjenigen Eisenmeteoriten, welche beim Aetzen die Widmanstättenschen Figuren geben, vier Arten von Gemengtheilen, nämlich: Balkeneisen oder Kamazit, Bandeisen oder Tänit, Kalleisen oder Plessit, Glanzeisen oder Lamprit. Das Balkeneisen bildet die durch Aetzung matt werdenden Felder. Das Bandeisen, welches sich nach dem Aetzen durch eine schwach röthlich-gelbe Färbung auszeichnet, fasst jene Flächen in Form von sehr dünnen Blättern ein. Das Kalleisen, welches stark angegriffen und daher sehr dunkelgrau wird, füllt die zwischen dem Balkeneisen bleibenden drei- oder vierseitigen

<sup>1)</sup> Nachrichten d. Gött. Universität etc. 1863. Nr. 20. — <sup>2)</sup> Poggend. Annal. 861. Bd. 114. S. 99 u. ff.

Felder, während endlich das Glanzeisen in einzelnen länglichen Körnern und Strichen in der Mitte des Balkeneisens liegt, übrigens aber durch die Säuren gar nicht angegriffen wird und die lichte Farbe der polirten Fläche behält.

Obwohl die Meteorfälle selten sind und man nur den Zeitpunkt dreier kennt, so sind doch eine grosse Menge verschiedener Meteoreisenmassen bekannt, da dieselben, nachdem sich eine Oxydhydratschicht auf ihrer Oberfläche gebildet hat, vor fernerer Zerstörung ziemlich geschützt sind. G. Rose zählt in der citirten Arbeit unter dem eigentlichen Meteoreisen allein achtundfünfzig ihm bekannte Beispiele auf. Derselbe theilt dieselben in folgende Unterabtheilungen, welche eine vortreffliche Uebersicht über die Natur des Meteoreisens geben:

1. Massen, welche nur Stücke eines Individuums oder eines Krystalls ohne schalige Zusammensetzung sind.

2. Aggregate grobkörniger Individuen, ebenfalls ohne schalige Zusammensetzung.

3. Individuen mit schaligen Zusammensetzungstücken parallel den Flächen des Oktaëders. Dies sind die Meteoreisen, welche durch Aetzung Widmannstätten'sche Figuren geben.

4. Aggregate mit grobkörnigen, schalig zusammengesetzten Individuen.

5. Aggregate mit feinkörnigen Zusammensetzungstücken.

Unter den grösseren Meteoreisenmassen sind folgende hervorzuheben:

Agram . . . . .	71 Pfd.
Bohumilitz . . . . .	103 "
Ellbogen (der verwünschte Burggraf) . . . . .	191 "
Seelägen . . . . .	218 "
Sancta Rosa . . . . .	1500 "
Krasnojarsk . . . . .	1600 "
Cocke in Tennessee . . . . .	2000 "
Red River in Louisiana . . . . .	3000 "
Bahia in Brasilien . . . . .	14000 "
Bendegôfluss in Brasilien . . . . .	17000 "
Olumba in Peru . . . . .	30000 "
Durango . . . . .	40000 " <sup>1)</sup>

Was die Zusammensetzung verschiedener Meteoreisen betrifft, so kann hier nur ihr Gehalt an Eisen und Nickel und mit Rücksicht auf den folgenden Abschnitt der an Kobalt interessiren.

Berzelius wies in dem Meteoreisen von Bohumilitz (a.), Krasnojarsk (b.) und Ellbogen (c.), in dem durch verdünnte Salpetersäure löslichen Theile folgenden Gehalt nach:

<sup>1)</sup> Vergl. Quenstedt und Naumann, Mineral. 1855 und 1863.

	a.	b.	c.
Eisen . . .	93,775	88,042	88,231,
Nickel . . .	3,812	10,732	8,517,
Kobalt . . .	0,213	0,455	0,762,

der unlösliche Bestandtheil aus einer schweren und einer leicht-ähnlichen Substanz zusammengesetzt war, welche erstere wesentlich phosphornickeleisen bestand. Diese merkwürdige Verbindung ist so genannt worden. Sie wurde auch von Patera im Meteorstein nachgewiesen und soll nach demselben der Formel  $Ni_2Fe_4P$  n. Nach Analysen von Reichenbach enthält das Bandeisen 100 Theile Nickel und weniger Eisen als die übrige Masse<sup>1)</sup>.

Gehalt an Eisen, Nickel und Kobalt, welcher in verschiedenen Meteoriten nachgewiesen worden ist, findet sich S. 234 tabellarisch zusammengestellt<sup>2)</sup>.]

## Eisen und Kobalt.

Hassenfratz ist eine Legirung von Eisen und Kobalt sehr hart und schweisssbar, nicht kaltbrüchig, indessen etwas zum Rotheisengeigt<sup>3)</sup>. Da jedoch erst in neuester Zeit reines Kobalt in nennenswerthen Mengen producirt worden ist, so bleibt es ungewiss, in früheren Zeiten unreines Metall zu den hierhin zielenden Zwecken angewendet worden ist; besonders muss die Gegenwart von Phosphor sehr wahrscheinlich gehalten werden. Berthier schreibt den Eigenschaften des Eisens und Kobalts genau dieselben Charaktere zu, als dem Eisen und Nickel; indessen muss man auch hier annehmen, dass seine Versuche ausreichend waren, um einen so allgemeinen Vergleich zu rechtfertigen.

Die Experimente sind in des Verfassers Laboratorium vorgenommen und festgestellt worden. Fast reiner Rotheisenstein und Kobaltoxydul wurden angewendet. Die Mengen in Grains waren folgende:

	I.	II.
Rotheisenstein . . . . .	200	360
Kobaltoxydul . . . . .	200	40
Holzkohlenpulver . . . . .	100	100.

Rose, loco cit. — <sup>2)</sup> Rammelsberg, Handwörterb. der Mineral. und Metallg. I. S. 511. — <sup>3)</sup> Karsten, I. S. 532.



Die gemischten Ingredienzien wurden in einen mit Holzkohle gefüllten Graphittiegel gethan, der übrigbleibende Raum mit einer Mischung von Porzellanerde und Kalk angefüllt, die Tiegel bedeckt und geschmiert, und das Ganze einer zweistündigen Weissgluth ausgesetzt.

Resultate des ersten Experimentes: Es erfolgte ein wohl geschmolzener König mit Kügelchen im Gewicht von 296 Grains; die Legirung war magnetisch, plattete sich unter dem Hammer etwas aus und brach ab; der Bruch war körnig, bläulich-grau mit schwachem Glanz. Die Schmelze bestand in einem durchscheinenden Glase von blass grünlich-sauer Farbe.

Resultate des zweiten Experimentes: Es erfolgte ein wohlgeschmolzener König mit einigen wenigen Kügelchen, im Gewichte von 286 Grains. Auch diese Legirung zog der Magnet an; sie brach unter dem Hammer; der Bruch war im Inneren körnig, von grau-weisser Farbe, umgeben von einer sehr dünnen, feinkörnigen, matten, dunkelgrau gefärbten Lage. Die Schmelze war der ersten gleich.

Die Könige hatten folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.
Eisen . . . . .	46,71	87,21
Kobalt. . . . .	53,29	12,79.

Das Kobalt wurde aus dem Verlust berechnet und enthält also die Menge, die in der Legirung etwa vorhandenen Kohlenstoffs eingeschlossen.

Beide Legirungen wurden im fein gepulverten Zustande mit Leichtigkeit von Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von stinkendem Wasserstoffgase gelöst.

Angenommen, der Hämatit enthielte 70 Proc. Eisen, das Kobalt 78,5 Proc. Kobalt, und alles Metall schied sich ab ohne Kohlenstoff aufzunehmen, so hätten die Könige beziehungsweise 297 und 283,4 Grains wiegen und 47,1 und 88,3 Proc. Eisen enthalten müssen, die entsprechenden Formeln wären annähernd  $\text{Fe Co}$  und  $\text{Fe}_8 \text{Co}$ .

Hinsichtlich des Kobaltgehalts im Meteoreisen verweisen wir auf den vorigen Abschnitt.

## Eisen und Quecksilber.

Quecksilber wirkt nicht im geringsten, weder im kalten, noch heissen Zustande auf Eisen ein. Es sind verschiedene indirecte Wege beschrieben worden, um Eisen mit Quecksilber zu amalgamiren, aber bei vielen derselben ist es zweifelhaft, ob sich wirkliches Amalgam bildet. Durch die Vermittlung eines dritten Metalls wird die Tendenz des Quecksilbers zur Amalgambildung befördert. Wenn z. B. ein Stück Eisen mit vollständig

gereinigter Oberfläche in ein Kaliumamalgam getaucht wird, so wird seine Oberfläche von dem fest anhängenden Amalgam überzogen; aber das Quecksilber scheidet sich ab, sobald das Kalium durch Einwirkung der atmosphärischen Luft oxydirt wird, und lässt das Eisen so blank, wie vor der Operation zurück <sup>1)</sup>.

Joulé beschrieb ein entschiedenes Amalgam, dessen Zusammensetzung der Formel  $\text{Fe} + \text{Hg}$  entsprechen soll. Er stellte es durch Elektrolyse einer Eisensäure dar, wobei Quecksilber als negative Polplatte diente. Das überschüssige Quecksilber liess sich in einem besonders construirten Apparat unter einem Drucke von circa 1200 Ctr. auf den Quadratzoll <sup>2)</sup> austreiben.

[Anm. d. Bearb. Das durch Elektrolyse erhaltene Amalgam ist je nach seinem Eisengehalt, welcher von der Dauer und Intensität des Stroms abhängig ist, flüssig oder fest, krystallinisch und metallglänzend. Zehn dargestellte Amalgame zeigten auf 100 Theile Quecksilber 0,143, 1,33, 2,97, 11,8, 18,3, 47,5, 127,6, 14,74, 79 und 103,2 Theile Eisen, das erste und zweite war flüssig, das dritte halbflüssig, das vierte weich, das fünfte fest, von grau-weisser Farbe, das sechste fest und metallglänzend, das siebente zerreiblich, das achte bestand in Krystallen von vollkommenem Metallglanz, die bei dem Auspressen des halbflüssigen dritten Amalgams zurückblieben, das neunte und zehnte war sehr hart, schwarz und anscheinend fast völlig zersetzt und wurde aus dem dritten durch Anwendung eines sehr hohen Drucks erhalten. — Alle diese Amalgame sind magnetisch. Sie zersetzen sich nach einiger Zeit, besonders unter dem Einflusse starker Erschütterungen, wobei das Eisen sich in Pulverform auf dem Quecksilber abscheidet. Werden sie bis zum Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt, so verbrennt das Eisen unter Funkensprühen und hinterlässt eine harte Masse von Oxyd <sup>3)</sup>.]

Schönbein stellte Eisenamalgam dar, indem er eine concentrirte Eisenchlorürlösung mit Quecksilber, welches 1 Proc. Natrium enthielt, zusammenrieb. Das hierdurch gebildete dickliche Eisenamalgam muss so lange mit Wasser ausgewaschen werden, bis es vollkommen rein ist <sup>4)</sup>.

Nach Böttger lässt sich ein reines, stark magnetisches Eisenamalgam erhalten, wenn man in einem Porzellanmörser 2 Gewichtstheile krystallisirten Quecksilberchlorids und 1 Theil fein vertheilten Eisens innig zusammenreibt, unter Hinzufügung zweier Theile kalten Wassers unter stetigem Umrühren und ferner von einigen Tropfen Quecksilber im Augenblick, wenn sich starke Hitze entwickelt <sup>5)</sup>.

Cailletet giebt an, dass Eisen sich oberflächlich amalgamiren lässt durch Einwirkung von Ammonium- oder Natriumamalgam, oder wenn

<sup>1)</sup> Berzelius, Tr. 2. p. 708. — <sup>2)</sup> Brit. Assoc. Rep. Edinburgh, 1850. Transactions of the Sections, p. 55. — <sup>3)</sup> Jahresbericht, Will. 1863. S. 280. — <sup>4)</sup> Jahresber., L. u. K. 1861. p. 95. — <sup>5)</sup> Jahresber. L. u. K. 1857. S. 224.

es, in angesäuertes Wasser eingetaucht, in Berührung mit Quecksilber steht, welches den negativen Pol einer galvanischen Batterie bildet <sup>1)</sup>).

Crookes giebt Folgendes über diesen Gegenstand an: Wird krystallisirtes Natriumamalgam mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bedeckt, so tauscht das Eisen in Verlauf von ein bis zwei Stunden seinen Platz mit dem Natrium unter Bildung von Eisenamalgam um. Dies wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, welche alles etwa zurückgebliebene Natrium auszieht, gründlich ausgewaschen, so dass reines Eisenamalgam zurückbleibt in Gestalt einer weichen, sich schmierig anführenden Masse von der Consistenz der Butter, deren Farbe die Mitte zwischen der des Quecksilbers und der des Eisens hält. Es scheint dieser Stoff indessen eine Mischung von festem Amalgam und Quecksilber zu sein; denn drückt man denselben durch Sämschleder, so bleibt ein fester stahlgrauer, krystallinischer Klumpen zurück, welcher bei der Analyse einen Gehalt von 12,77 Proc. Eisen ergab, während der Formel  $\text{Fe Hg}_2$  12,28 Proc. entsprechen würden. Wird dieses feste Eisenamalgam mit den Fingern in der flachen Hand geknetet, so wird es allmählig unangenehm heiss, und trennt sich darauf bald in Kügelchen metallischen Quecksilbers und schwarzes pulverförmiges Eisen. Dieselbe Zersetzung findet, wenn auch langsamer, statt, sobald das feste Eisenamalgam der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt bleibt; wobei das Quecksilber ab und zu in mehr als zolllangen Strahlen ausgeworfen wird. Die Hitze, welche sich entwickelt, kann nicht von der Oxydation des Eisens herrühren, da dieselbe Veränderung unter Ausscheidung desselben schwarzen Pulvers stattfindet, wenn das Amalgam hermetisch in eine mineralisches Naphta enthaltende Röhre verschlossen wird. Sowohl das feste und das flüssige Amalgam, als auch das aus ersterem ausgepresste Quecksilber, ist stark magnetisch. In allen diesen Producten oxydirt sich das Eisen an der atmosphärischen Luft allmählig und bekleidet sich mit einem Ueberzuge rothen Oxydes. Ist das Amalgam von buttriger oder noch weicherer Consistenz, so scheint es sich nicht freiwillig zu zersetzen.

## Eisen und Silber.

Wie in den meisten Fällen, so sind auch bezüglich der Legirungen des Eisens und Silbers die Ansichten der älteren Metallurgen sehr auseinandergehend, da einige behaupten, beide Metalle vereinigten sich leicht und vollkommen durch Schmelzung, andere, Eisen und Silber nähmen nur sehr geringe Mengen von einander auf. Nach Coulomb kann Silber nur  $\frac{1}{150}$  an Eisen zurückbehalten, nach Morveau Eisen nicht mehr als  $\frac{1}{80}$  an

<sup>1)</sup> Jahresber. L. u. K. 1857. S. 249.

geschicktere Arbeit ändern oft vollständig trotz derselben Materialien die Resultate zweier aufeinander folgender in demselben Ofen von demselben Arbeiter ausgeführter Chargen, und da in den meisten Fällen bei derartigen Proben, wie die vorliegende, der Arbeiter unter Aufsicht arbeitet, so lässt sich im Allgemeinen ein besserer Erfolg erwarten. Zur Glaubwürdigkeit solcher Proben gehört aber vor Allem die Unparteilichkeit eines nur für die Wissenschaft oder den allgemeinen Nutzen arbeitenden Mannes, frei von dem Interesse, welches ein nur seinen eigenen Vortheil verfolgender Patentjäger zu haben pflegt.

Faraday und Stodart schmolzen Silber und Stahl zusammen und erhielten folgende Resultate <sup>1)</sup>. Wenn eine Mischung dieser Metalle lange im geschmolzenen Zustande erhalten wird, so scheint sich eine vollständige Legirung zu bilden; aber beim Erstarren erscheinen Kügelchen reinen Silbers an der Oberfläche des Königs, welche aus dem Inneren ausgepresst werden.

Wenn ein geschmiedeter Stab dieses Metalls mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wird, so erscheint das Silber fadenartig durch die Masse verzweigt, und das Ganze hat das Aussehen von Bündeln aus Silber- und Stahlfasern, gleichsam als wären beide zusammengeschweisst. Die Fasern sind zuweilen  $\frac{1}{8}$  Zoll lang. Nach lange andauernder, starker Erhitzung wurden nicht nur die Tiegelwände, sondern häufig auch der Deckel des Tiegels mit einem feinen Thau von ganz kleinen Silberkügelchen beschlagen. Silber und Stahl wurden in verschiedenen Verhältnissen, wie folgt, zusammengeschmolzen:

1. Ein Theil Silber und 160 Thle. Stahl. Die Metallkönige waren ganz gleichartig aus Bündeln von Stahl- und Silberfasern zusammengesetzt, auch schieden sich beim Erstarren Silberkügelchen aus, welche sich auf der Oberfläche des Königs ansammelten. Beim Ausschmieden des letzteren sonderten sich noch mehr Silberkügelchen ab. Die ausgeschmiedeten kleinen Barren oxydirten sich sehr schnell an feuchter Luft.

2. Ein Theil Silber und 200 Thle. Stahl. Silberbündel und ausgepresste Silberkügelchen zeigten sich reichlich.

3. Bei Anwendung von einem Theil Silber und 300 Thln. Stahl verminderten sich die Silberfäden etwas, aber waren noch

4. bei dem Product aus einem Theil Silber und 400 Thln. Stahl vorhanden.

5. Als endlich 1 Theil Silber mit 500 Thln. Stahl zusammengeschmolzen wurde, entstand ein Metallkönig, auf dessen Oberfläche keine Silberkügelchen mehr zum Vorschein kamen, noch zeigte sich Silberthau an den Wandungen oder dem Deckel des Tiegels. Nach dem Ausschmieden und Beizen mit Säuren fanden sich, auch bei der stärksten Vergrößerung, keine Silberfäden mehr in der Legirung. Das Metall, obschon sehr hart, lässt sich ausgezeichnet gut schmieden und wurde als „entschieden besser

<sup>1)</sup> Quarterly Journal of Science, Literature, and the Arts 9. p. 325. 1820.

als der allerbeste Stahl“ bezeichnet. Diese Güte wurde der chemischen Verbindung einer sehr geringen Menge Silber zugeschrieben, welche man allerdings in jedem Theile des Stabes fand. Es wurde nun ein Versuch in grösserem Maassstabe gemacht, indem man 8 Pfd. sehr guten indischen Stahls (*Indian steel*) mit  $\frac{1}{500}$  Gewichtstheil reinen Silbers zusammenschmolz. Das Product zeigte an der Oberfläche sowohl als im Bruche ein vorzügliches Ansehen; es war härter als der beste Gussstahl, selbst härter als indischer Wootz, und zeigte durchaus keine Neigung, Risse zu erhalten, weder beim Hämmern, noch beim Härten <sup>1)</sup>.

Ferner wurde versucht, Stahl und Silber durch Cementation zu legiren, aber ohne Erfolg. Ein kleines Stück Stahl in Blattsilber (nach dem Verhältniss von 160:1) gehüllt, wurde in einen Tiegel gethan, welcher dann mit gestossenem grünen Glas gefüllt und drei Stunden lang in Weisgluth erhalten wurde. Das Silber war zwar geschmolzen und haftete an dem Stahl; verbunden hatte sich aber gar nichts.

Stodart und Faraday empfehlen, überall wo es auf vorzügliche Güte des Stahls ankomme, sich einer solchen Legirung mit Silber zu bedienen; dieses mit anderen Erfahrungen so gänzlich im Widerspruch stehende Resultat schreibt Karsten, und sicherlich mit Recht, dem Umstande zu, dass jene Experimentatoren überhaupt keine Verbindung des Silbers mit Stahl, sondern nur eine Beimengung von etwas Silber zum Stahl zu Stande gebracht haben <sup>2)</sup>.

## Eisen und Gold.

Gold und Eisen lassen sich leicht legiren. Früher glaubte man, dass die Geschmeidigkeit und Schmiedbarkeit des Goldes durch Zusatz selbst einer sehr geringen Menge Eisen sehr vermindert, wenn nicht gar zerstört werde, bis Hatchett durch die folgenden Experimente bewies, dass diese Ansicht irrig sei <sup>3)</sup>.

1. Feingold wurde mit 8,3 Proc. reinen Eisendraths geschmolzen und das Ganze, nachdem es gut vermischt war, in einer gefetteten Eisenform zu einem Barren ausgegossen. Die Legirung hatte eine blass-gelblich-graue Farbe, welche sich dem Matt-weissen näherte; sie war sehr dehnbar und konnte ohne Schwierigkeit aus der Dicke von einem Zoll auf die einer Guinee ausgewalzt werden; sie liess sich leicht zu Münzscheiben ausstanzen, welche mit grösster Leichtigkeit ohne vorheriges Glühen geprägt werden konnten.

<sup>1)</sup> Phil. Trans. 1822. p. 257. — <sup>2)</sup> Eisenhüttenkunde I. 495. — <sup>3)</sup> Phil. Trans. 1803. p. 37.

2. Feingold wurde mit 8,3 Proc. Gusseisen in Gestalt dünnen Bleches legirt, indem letzteres zu dem eingeschmolzenen Golde gesetzt ward. Die Legirung glich in allen Beziehungen der vorigen.

3. Feingold wurde mit 8,3 Proc. Gusseisen in Form von Nägeln geschmolzen; das Experiment wurde in derselben Weise ausgeführt; die erhaltene Legirung zeigte dieselbe Beschaffenheit wie die vorige.

Hieraus schloss Hatchett, dass Gold, mit Eisen, Stahl und Gusseisen im Verhältniss von 22 Theilen Gold auf 2 eines dieser Stoffe legirt, weder spröder noch härter werde, da es sich hämmern, walzen, stanzen liess ohne vorheriges Ausglühen.

Nach Faraday und Stodart bildet Gold eine gute Legirung mit Stahl<sup>1)</sup>. Uebrigens machten diese Experimentatoren keine Versuche im grossen Maassstabe und waren bezüglich des Werthes der Legirung unentschieden. Das specifische Gewicht einer gehämmerten Legirung von Stahl mit 1 Proc. Gold fanden sie zu 7,870.

## Eisen und Platin.

Eisen und Platin scheinen sich gut zu legiren, wie jeder Chemiker weiss, der das Unglück hatte, dass sich beim Erhitzen einer eisenhaltigen Verbindung im Platintiegel Eisen durch irgend einen Zufall reducirte. Das Eisen verbindet sich so fest mit dem Platin, dass sich alle Versuche, es durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure oder Schmelzen mit doppelt-schwefelsaurem Kali zu entfernen, meistens als vergeblich erweisen. Es lässt sich zwar durch solche Behandlung wieder eine vollkommen blanke Oberfläche erzielen; aber erhitzt man den Tiegel von Neuem zur Rothgluth, so giebt sich die Gegenwart des Eisens durch Schwärzung des betreffenden Theils im Inneren kund. Dass übrigens für Eisenhüttenleute die Kenntniss der Einwirkung des Eisens auf Platin nicht ganz unwichtig ist, beweist die Thatsache, dass vor nicht langer Zeit ein Stahlfabrikant in einem publicirten Aufsätze über Eisen die Möglichkeit darlegte, Platin statt des Eisens als Boden der Puddelöfen anzuwenden<sup>2)</sup>!

Nach Faraday und Stodart's Beobachtungen legiren sich Stahl und Platin gut in allen Verhältnissen, und schmilzt Platin in Berührung mit Stahl bei einer Temperatur, bei welcher Stahl allein noch nicht in

<sup>1)</sup> Quarterly Journ. a. c. p. 329. — <sup>2)</sup> Extracts from Miscellaneous Observations on the Manufacture of Iron etc., d. h. Auszüge aus verschiedenen Beobachtungen über die Eisenerzeugung etc. Von Richard Solly, auf den Leadbrook-Eisenwerken in Staffordshire und zu Sheffield. Ein Aufsatz, gelesen vor der Geologischen und Polytechnischen Gesellschaft des West-Riding-Districts in Yorkshire, in welchem es heisst: Platin wird wahrscheinlich dem (oben genannten) Zweck entsprechen, falls es in hinreichenden Mengen vorkommen und billig genug werden sollte.

griffen. Werden zwei Stücke von Platinlegirungen, eine härtere und eine weichere, einige Stunden in derselben verdünnten Schwefelsäure gelassen, so verzieht sich das harte Stück mit metallisch schwarzem, kohligem Pulver und die Oberfläche erscheint im Allgemeinen sehnig, während das weiche Stück einen Ueberzug von grau-metallisch graphitartiger Materie erhält, welche weich anföhlt, sich leicht schneiden lässt und der Quantität nach das dem harten Stücke befindliche Pulver sieben bis acht Mal übertrifft. Das Pulver der weichen Legirung, falls es nicht lange in der Säure verweilen war, gleicht genau fein zertheiltem Graphit; in Folge seines Sauerstoffgehalts oxydirt es sich schnell an der Luft und verliert seine Farbe. Liegt es dagegen lange Zeit in der Säure oder wird darin gekocht, so wird es in denselben Zustand übergeführt, welchen das Pulver auf der ersten Stahllegirung hat. Unter Einwirkung von Salpetersäure bleibt ein schwarzer Rückstand, welcher nach sorgfältigem Waschen und Trocknen sehr explosiv ist. Er enthält viel Platin und sehr wenig Eisen. Erst man ihn in Folie gewickelt, so explodirt er mit grosser Kraft, wirft die Folie auseinander und strahlt ein schwaches Licht aus. Lässt man ihn auf die Oberfläche erhitzten Quecksilbers fallen, so explodirt er leicht bei  $204,4^{\circ}\text{C.}$ , aber nur mit Schwierigkeit bei  $187,7^{\circ}\text{C.}$  Wurde die Temperatur langsam erhöht, so explodirte die Masse nicht, sondern zerfiel ruhig. Bei der Detonation auf dem Boden einer heissen Glasröhre wurde viel Wasser und Rauch ausgestossen, während der Rückstand aus metallischem Platin mit sehr wenig Eisen und Kohlenstoff bestand.

William Longmaid wurde neuerdings ein Patent auf „Verbesserungen in der Eisen- und Stahlerzeugung“ ertheilt<sup>1)</sup>. Diese Verbesserungen sollen wesentlich darin bestehen, sehr kleine Mengen Gold oder Platin, oder beide zusammen mit Eisen oder Stahl zu legiren. Der Patentinhaber giebt an, dass die Benutzung von  $\frac{3}{16}$  bis  $\frac{5}{16}$  einer Unze Gold oder Platin oder beider zusammen, also von 0,0117 bis 0,0194 Pfd. preuss. Gewicht, Dichtigkeit, Geschmeidigkeit und Festigkeit des Eisens oder Stahls wesentlich vermehrt. So soll auch ein sehr schön klingendes Glockenmetall erzeugt werden durch Zusatz von 3 Unzen = 0,187 Pfd. preuss. Gold auf 100 Centner einer Eisenlegirung; indessen mit Ausnahme dieses letzteren soll alles genüge es stets nur  $\frac{1}{2}$  Unze Gold oder Platin, d. h. 0,0311 Pfd. zu 100 Centnern Eisen oder Stahl zu fügen.  $\frac{1}{4}$  Unze der genannten Metalle soll zu 20 Centnern gewöhnlichen Gusseisens, zu der gleichen Menge Hartguss gegen  $\frac{1}{2}$  Unze oder mehr gesetzt werden,  $\frac{1}{4}$  Unze zu je 20 Centnern Roheisen beim Puddeln u. s. w., u. s. w. Longmaid, der in der That ein homöopathischer Metallurg bezeichnet zu werden verdient, da er sich nur von ganz kleinen Mengen seiner Mittelchen Erfolg verspricht, hat ähnliche Patente, wie für Gold und Platin, auch für Aluminium und

<sup>1)</sup> A. D. 1861. Jan. 24. Nr. 196.

Magnesium herausgenommen <sup>1)</sup>, aber freilich hat er weniger Anhänger unter den Metallurgen gefunden als Hahnemann unter den Aerzten.

Nach Gueymard sind manche Roheisenarten Savoyens platinhaltig <sup>2)</sup>.

[Anm. d. Bearb. Eine Verbindung von Eisen und Platin kommt auch als Mineral hexaëdrischer Krystallform in kleinen Körnern von dunkelstahlgrauer Farbe mit Platin zusammen vor. Das specifische Gewicht ist = 14,6 bis 15,8 <sup>3)</sup>.]

## Eisen und Rhodium.

Faraday und Stodart legirten Rohstahl mit Rhodium, welches für diesen Zweck von Wollaston hergestellt worden war <sup>4)</sup>. Der so legirte Stahl zeichnete sich durch ausserordentliche Härte aus bei einer hinreichenden Festigkeit, um Rissigwerden beim Schmieden und Härten zu verhüten. Wenn man aus dieser Legirung dargestellte Schneidwerkzeuge anlassen wollte, so war hierzu eine um 16,6° C. höhere Temperatur als für den besten Wootzstahl nöthig, während schon Wootz eine 22,2° C. höhere Temperatur erforderte, als der beste englische Gussstahl. Das specifische Gewicht des gehämmerten 1,5 Proc. Rhodium enthaltenden Stahls war = 7,795. Stahl, mit dem gleichen Gewichte Rhodium geschmolzen, gab einen König, welcher polirt eine Oberfläche von ausgezeichnete Schönheit darbot. Die Farbe dieser Legirung wird als vortrefflich für Metallspiegel beschrieben. Die Legirung läuft nicht an, wenn sie auch lange Zeit dem Einfluss der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird. Das specifische Gewicht war = 9,176 <sup>5)</sup>.

Die Legirungen des Stahls mit Rhodium wurden von Faraday und Stodart unter die werthvollsten von allen gezählt.

## Eisen und Palladium.

Faraday und Stodart schmolzen vier Pfund Stahl mit  $\frac{1}{100}$  Palladium. Das Product wird als ein sehr werthvolles beschrieben, besonders zur Anfertigung von Instrumenten, welche vollkommen glatte Kanten erfordern <sup>6)</sup>.

Es scheinen indessen keine ferneren Experimente mit dieser Legirung gemacht worden zu sein. Vor einigen Jahren kam aus Südamerika ziemlich viel Palladium, und der Verkaufspreis desselben stand zwischen 3 Thlr. 17 Sgr. und 5 Thlr. 10 Sgr. pro Loth; jetzt ist es aber sehr selten

<sup>1)</sup> A. D. 1861. Nr. 1863. — <sup>2)</sup> Ann. de la Chambre Royale d'Agriculture et de Commerce de Savoie. Chambéry, 1858. p. 449. Aus dem Bericht über die 24te Session des Congrès scientifique de France. — <sup>3)</sup> Naumann, Mineral. 55. S. 416.

— <sup>4)</sup> Quarterly Journ. a. cit. p. 329. — <sup>5)</sup> Phil. Trans. ante cit. p. 256. —

<sup>6)</sup> Phil. Trans. ante cit. p. 254.



und noch einmal so theuer, als Feingold. Für denjenigen, der etwa weitere Versuche hinsichtlich der Stahl-Palladium-Legierungen anstellen will, wird die Kenntniss folgender Thatsachen nützlich sein. Das Palladium kann nicht im gewöhnlichen Gebläseofen, wohl aber vor dem Sauerstoffgebläse geschmolzen werden. Nach Cock, welcher viel Erfahrungen hinsichtlich der Darstellung desselben im grossen Maassstabe hat, oxydirt sich nicht an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, wohl aber beim Erhitzen zu dunkler Rothgluth, während bei noch höherer Temperatur das Oxyd wieder reducirt wird und die Oberfläche blank erscheint. Bei dunkler Rothgluth läuft seine Oberfläche gerade so an wie Eisen oder Stahl, und wenn man es längere Zeit vorsichtig erhitzt, so erhält es einen spröden Ueberzug von braunem Oxyd, welches sich indessen stets wieder reducirt, wenn man die Temperatur etwas über den Grad steigert, der zur Bildung desselben erforderlich war <sup>1)</sup>.

### Eisen und Osmium-Iridium.

Faraday und Stodart schmolzen reines Eisen mit 3 Proc. Osmium-Iridium und erhielten einen König, welcher, nachdem er geschmiedet und geputzt war, mit vielen anderen Stücken von Eisen, Stahl und Legierungen in einer feuchten Atmosphäre ausgesetzt wurde. Es zeigte sich hierbei, dass die Legirung zuletzt von allen rostete. Ihre Farbe war entschieden blau; sie liess sich härten durch Eintauchen in Wasser bei Rothgluth, und doch konnte kein Kohlenstoff darin entdeckt werden <sup>2)</sup>.

### Eisen und Aluminium.

Nach Deville vereinigen sich Eisen und Aluminium in allen Verhältnissen. Derselbe beschreibt die Legierungen, welche 7 bis 8 Proc. Eisen enthalten, als hart, spröde und in langen Nadeln krystallisirt. Die Legirung mit 10 Proc. Eisen gleicht sehr dem Antimonsulfid ( $\text{SbS}_3$ ); durch Schmelzung lässt sich die Legirung in einen nur wenig flüssigen Rückstand und einen weniger eisenhaltigen Aluminium zerlegen <sup>3)</sup>. Eiserne Geräthe, welche man benutzt werden, geschmolzenes Aluminium umzurühren, überziehen sich mit einer blanken, anhaftenden Lage dieses Metalls. Eine Legirung, gewonnen durch Erhitzung von 10 Gewichtstheilen Aluminium mit 5 Gewichtstheilen Eisenchlorür unter einer Decke von 20 Gewichtstheilen Kaliumchlorid und Chlornatrium, zeigte sich krystallinisch und lieferte unter Einwirkung sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure etwas zerfressene chassseitige Säulen von der Farbe des Eisens. Kocht man die Legirung gegen mit einer Lösung kaustischen Natrons, so löst sich die ganze

---

<sup>1)</sup> Phil. Mag. 23. p. 18. 1843. — <sup>2)</sup> Phil. Trans. ante cit. p. 268. — <sup>3)</sup> De l'aluminium, ses Propriétés, sa Fabrication, et ses Applications. Par M. H. Sainte-saire. Deville, Paris 1859. p. 40.

Als Calvert und Johnson das vorhergehende Experiment unter Schlag von etwas sehr feinem Holzkohlenpulver wiederholten, erhielten eine Legirung, welche aus 87,91 Proc. Aluminium und 12,09 Proc. Eisen bestand. In der rückständigen Masse von Chlorcalcium und Holzkohle fanden sich zahlreiche Kügelchen, deren Grösse zwischen der einer Bohrerbohrung und der eines Stecknadelkopfes schwankte; sie waren ausserordentlich hart, so weiss wie Silber und rosteten nicht in feuchter Luft, selbst wenn sie in verdünnter Salpetersäure (hyponitric fumes) (?) ausgesetzt wurden. Ihre Zusammensetzung ergab sich zu 24,55 Proc. Aluminium und 75,45 Proc. Eisen, was der Formel  $Al_2Fe_3$  entspräche. Die Autoren meinen, dass hiernach die Legirung die Zusammensetzung der Thonerde habe, indem das Eisen die Stelle des Sauerstoffs jener vertritt. (!?) Unter Einwirkung schwacher Schwefelsäure wurde das Eisen gelöst, während das Aluminium in Kügelchen zurückblieb, die genau die Grösse der ursprünglichen Legirung hatten. Es wurde die Veröffentlichung der Resultate versprochen, das Versprechen aber, wie es scheint, nicht gehalten.

Faraday und Stodart nahmen an, dass es ihnen gelungen sei, eine Legirung von Eisen und Aluminium durch directe Reduction der Thonerde zu erzeugen. Da dieser Punkt von hoher praktischer Wichtigkeit ist, so folgt eine ausführlichere Beschreibung ihrer Experimente:

Reiner Stahl in kleinen Stücken und in einigen Fällen gutes Eisen wurden mit Holzkohlenpulver gemischt lange Zeit stark erhitzt. Es wurde auf diese Weise Kohlenstoffmetall gebildet, welches eine dunkle, bläulich-graue Farbe, etwa von dem Ansehen des Blättererzes (Blätterlurs) besass und sehr krystallinisch war. Die Flächen, welche kleine Fragmente von nicht über 500 Grains auf dem Bruche zeigten, waren oft acht Zoll breit. Die Analysen verschiedener Proben gaben sehr übereinstimmende Resultate, nämlich 94,36 Proc. Eisen und 5,64 Proc. Kohlenstoff.

Dieses Product wurde zerbrochen und im Mörser zu Pulver zerrieben, dann mit reiner Thonerde gemischt und damit in einem geschlossenen Tiegel eine beträchtliche Zeit hindurch stark erhitzt. Als man den Tiegel aus dem Ofen nahm und öffnete, fand sich darin eine Legirung von weisser Farbe, dichter und knockeriger Textur und grosser Sprödigkeit, deren Analyse 6,4 Proc. Thonerde (entsprechend 3,41 Proc. Aluminium) und einen Theil nicht genau bestimmten Kohlenstoffs ergab. Es wurden nun 700 Thle. guten Stahls zu 40 Theilen dieses aluminiumhaltigen Products geschmolzen. Sie bildeten einen sehr guten König, der sich vollkommen schmieden liess. Er wurde in einem kleinen Stabes gebracht und seine Oberfläche polirt. Die letztere glänzte bei Anätzung mit verdünnter Schwefelsäure einen prachtvollen Anstrich, wie er sonst nur dem Wootz eigen ist. Ein zweites Experiment, angestellt durch Zusammenschmelzen von 500 Grains desselben Stahls mit 67 der aluminiumhaltigen Legirung, ergab gleichfalls noch ein günstiges Product, welches sich gut schmieden liess und die Damas-

cirung zeigte; ja diese Probe besass alle die werthvollen Charaktere des besten Bombay-Wootz-Stahles <sup>1)</sup>.

Schon früher ist Wootz-Stahl von Faraday <sup>2)</sup> analysirt worden. Er fand darin 0,0128 bis 0,0695 Proc. Aluminium, und diesem Gehalt glaubt er den schönen Damast dieser wohlbekannten Varietät indischen Stahl zuschreiben zu müssen.

Karsten analysirte gleichfalls ächten Wootz, konnte aber darin keine nennenswerthen Spuren von Aluminium entdecken. Er beschreibt die von ihm befolgte Methode der Analyse, welche vollständig richtig erscheint. Er drückt dagegen mit Recht sein Erstaunen über Faraday's Analyse aus, da nach dieser die Gesamtmenge der Thonerde in dem in Königswasser unlöslichen Theile des Eisens gefunden war, während nach seinen eigenen Versuchen unter Einwirkung von Königswasser auf Wootz nur Spuren Kieselsäure ungelöst zurückblieben <sup>3)</sup>. Auch Henry, einer der genauesten und zuverlässigsten Analytiker, konnte in Wootz nicht die geringste Spur Aluminium entdecken und äusserte die Meinung, dass das von Faraday gefundene Aluminium von mechanisch eingemengter Schlacke hergerührt haben möchte; denn, sagte er, in den kleinen runden Kuchen, in welchen der Wootz gewöhnlich in den Handel kommt und welche auch Faraday zu seinen Analysen benutzte, sind oft kleine Partikelchen Schlacke so innig mit dem Metall gemischt, dass sie allen Versuchen der Trennung spotten. Henry zog es daher vor, einen Theil eines aus Wootz angefertigten Stabes zu analysiren, aus dem durch das Schmieden voraussichtlich die Schlacke mehr oder weniger vollständig ausgetrieben sein musste <sup>4)</sup>. Und doch kam diese Annahme nicht zutreffen, denn Faraday fand in einem Stücke Wootz Thonerde ohne Kieselsäure.

Da nun, wie Karsten bemerkt, kein Zweifel darüber sein kann, dass Faraday bei seiner Analyse von Wootz eine Substanz erhielt, welche die charakteristischen Eigenschaften der Thonerde hatte, obschon es schwierig ist, eine Erklärung über die Gegenwart der Gesamtmenge dieses Stoffes in dem unlöslichen Rückstand zu geben; da ferner kein Zweifel darüber obwalten kann, dass Karsten und Henry ächten Wootz frei von Aluminium fanden, so ergibt sich der Schluss: dass die Qualität des Stahls nicht, wie Faraday und Stodart glaubten, von der Gegenwart des Aluminiums abhängt. Was aber soll man zu der Aluminiumlegirung sagen, in welcher doch das Verhältniss des Aluminiums durch Analyse festgestellt wurde, und zu der Thatsache, dass der Zusatz dieser Legirung zu Stahl ein in allen Beziehungen dem Wootz ähnliches Metall hervorbrachte? Dieser letztere synthetische Beweis, der noch dazu von einem so genauen und gewissenhaften Chemiker aufgestellt wird, spricht wenigstens dafür, dass Aluminium dasselbe im Stahl bewirkt, was auch andere Stoffe im Wootz hervorrufen mögen.

<sup>1)</sup> Quarterly Journ. ante cit. p. 320. — <sup>2)</sup> Quart. Journ. 7. p. 288. 1819. —

<sup>3)</sup> Eisenhüttenkunde I. S. 484. — <sup>4)</sup> Phil. Mag. 4. p. 42. 1852.

Eine kurze Beschreibung des von Faraday eingeschlagenen Verfahrens, auf welches sich die obigen Resultate gründen, wird nicht ohne Interesse sein. Der Wootz war von Sir Joseph Banks erhalten und das zu den Untersuchungen verwendete Stück wog 164,3 Grains. Es wurde aus der Mitte eines Stahlkuchens ausgeschlagen, welcher zu Kirschrothgluth erhitzt war, und sich demnach in demselben Zustande befand, wie er aus dem Tiegel des indischen Stahlhüttenmannes kam. Das Stück wurde mit Königswasser erhitzt und allmählig gelöst, wobei sich dunkelfarbige Blätchen ausschieden, welche selbst in kochender Säure unverändert blieben. Als jede Einwirkung vorüber war, wurde die Lösung von dem Rückstande abgegossen und letzterer wiederholt mit destillirtem Wasser ausgewaschen. Während des Waschens theilte er sich in ein schwarzes Pulver, welches zu Boden sank, und in röthlich-braune Flocken, welche suspendirt blieben und sich als kohlige, in kaustischem Kali lösliche Materie herausstellten. Beide Theile wurden getrennt der Analyse unterworfen. Das schwarze Pulver wurde mit Kali in einer Silberschale geschmolzen und die Schmelze mit Wasser behandelt, wonach eine klare alkalische Lösung und ein braunes Pulver erhalten wurden, welches letztere wesentlich aus Silber von dem Gefässe bestand. Die Lösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde wieder in Wasser gelöst unter Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure, wobei eine sehr kleine Menge weisser Flocken unangegriffen zurückblieb, welche in Säuren unlöslich waren und die Charaktere der Kieselsäure hatten. Die Lösung gab bei Zusatz von kohlensaurem Kali einen reichlichen Niederschlag. Dieser wurde ausgewaschen und löste sich bei der Erhitzung mit etwas Kalilösung wie Thonerde. Darauf wurde Schwefelsäure zugesetzt und eine Lösung von Alaun erhalten, während sich noch ein wenig Kieselsäure niederschlug.

Bei einem zweiten Experiment operirte Faraday mit 625 Grains indischen Stahls, wie derselbe eingeführt wird. Sein Aeusseres zeigte sich während der Einwirkung der Säure sehr verschieden von dem des Wootzstahles unter gleicher Behandlung. Er gab 0,024 Proc. Thonerde und keine Kieselsäure.

Endlich nahm Faraday 420 Grains des besten englischen Stahls vor und konnte darin gar keine Erden entdecken. Eine geringe Trübung, welche sich zuletzt in einer Lösung zeigte, erwies sich als Thonerde, welche indessen von den angewendeten Gefässen herrührte.

„Es wurden,“ sagt Faraday, „vielfache vergleichende Experimente mit den drei Stahlsorten angestellt, welche ergaben, dass die indischen sich stets vollkommen von einander unterschieden in der Art und Menge der aus ihnen erhaltenen Erden, während der englische Stahl unveränderlich sich ohne Erdengehalt bewies. Uebrigens war auch nicht der geringste Grund vorhanden zur Bestätigung des anfangs gehegten Verdachtes, dass nämlich die Erden aus den bei der Analyse gebrauchten Gefässen herführten.“

Karsten entdeckte bei seinen vielen Analysen von verschiedenen Arten Schmiedeeisen, Stahl und Roheisen nur selten Aluminium. und dann nur in unwägbaren Mengen.

Die von ihm befolgte Methode der Analyse ist die gewöhnlich beschriebene, nämlich Lösung in Königswasser, Verdampfen zur Trockniss, Anfeuchtung des Rückstandes mit Salzsäure, Lösung in Wasser, Filtriren, Fällung durch Ammoniak, Auflösung des Niederschlags in einer möglichst geringen Menge Chlorwasserstoffsäure, Kochen mit überschüssigem Kali, Verdünnen mit viel Wasser, Filtriren, Ansäuern des Filtrats mit Chlorwasserstoffsäure und schliesslich Zusatz von kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuss.

Karsten stellte auch drei verschiedene Versuche im Grossen an. Der Zusatz von Thon zu Roheisen bei dem Verfrischen auf Stabeisen führte zwar eine Verzögerung der Frischarbeit wegen des in grosser Menge sich bildenden Eisenoxydul-Silicates als Folge dieses Zusatzes herbei; allein auf die Festigkeit des Eisens schien dieser Zusatz ohne einen auffallend nachtheiligen Einfluss gewesen zu sein, auch haben sich bei der Analyse des Stabeisens kaum Spuren von Thonerde auffinden lassen. Er bezweifelt, dass sich Thonerde bei dem gewöhnlichen Schmelzprocess im Hohofen überhaupt reduciren und als Metall mit dem Eisen in Verbindung trete, glaubt aber, dass, falls Aluminium in das Eisen übergehe, dasselbe die Festigkeit des letzteren in hohem Grade vermindern müsse, da sich gerade die stärksten Spuren von Thonerde bei dem faulbrüchigen Stabeisen zeigten<sup>1)</sup>.

[Anm. des Bearb. In Folge der Versuche von Faraday hat man vielfach absichtlich aluminiumhaltigen Stahl hervorzubringen gesucht und solchen in den Handel als eine besonders gute Qualität gebracht. Die Analysen der Chemiker haben aber meist keinen Aluminiumgehalt ergeben; so fand Rammelsberg kein Aluminium in deutschem angeblichem Aluminiumstahl<sup>2)</sup>. In das Roheisen scheint Aluminium stets nur in sehr geringen Mengen überzugehen und 1,01 Proc. dürfte wohl das Maximum sein<sup>3)</sup>. In englischem Roheisen hat man 0,5 bis 1 Proc., in schwedischem 0,75 Proc., in Siegerländer 0,077 Proc. gefunden<sup>4)</sup>.]

Es ist erwähnt worden, dass nach Faraday das Aluminium dem Stahl Damast verleiht, und es dürfte daher hier der Ort sein, über diesen Ausdruck etwas Näheres zu sagen: Man nennt Damast oder Damascirung die eigenthümliche Zeichnung der Oberfläche des Stahls, welche hervortritt, wenn man den polirten Stahl mit schwacher Säure anätzt. Die Zeichnungen sind sehr verschiedener Art, bald in Form verworrener Adern, bald in Gestalt paralleler Streifen oder schraubenförmig gewundener Linien.

<sup>1)</sup> Eisenhüttenkunde I. 483. — <sup>2)</sup> Chem. Metall. 1865. S. 187. — <sup>3)</sup> Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 67. S. 257. — <sup>4)</sup> Kerl, Handb. III. S. 59.

Der Ausdruck wird von Johnson folgendermaassen abgeleitet: Die Art des Webens leinener oder seidener Stoffe, durch welche in Folge der verschiedenen Richtungen der Fäden Blumen oder andere Formen mit verschiedenem Glanze hervortreten, ist in Damaskus erfunden und daher rührt der Name. Hiernach kann man in Zweifel sein, ob die Bezeichnung des Stahls von dem Ort seiner Erzeugung selbst oder von der Aehnlichkeit seiner Oberfläche mit den genannten Webereien hergenommen ist. Wahrscheinlicher dürfte indessen doch die directe Ableitung von dem Erzeugungsorte sein.

### Eisen und Chrom.

Ueber die Verbindungen des Eisens und Chroms hat uns Berthier besonders Aufklärung gegeben <sup>1)</sup>. Er giebt an, dass sich Eisen und Chrom in jedem Verhältnisse legiren lassen; dass diese Legirungen sehr hart, spröde und von krystallinischer Structur sind, dass sie ferner grauer und glänzender weiss, weniger schmelzbar, viel weniger magnetisch und viel leichter angreifbar durch Säuren sind, als Eisen. Der Grad, in welchem sich diese Eigenschaften äussern, steht im Verhältniss zu der Menge des Chroms in der Legirung. Die Legirung, welche 17 Proc. Chrom enthält, also etwa der Formel  $\text{Fe}_3\text{Cr}$  entspricht, wird von Berthier beschrieben als beinahe silberweiss, sehnig von Structur, schwierig von Säuren angreifbar und sehr spröde. Die Legirung, welche 60 Proc. Chrom enthielt, schmolz zu einem wohlgerundeten Könige, voll von weiten Blasenräumen, die mit verlängerten sich schneidenden Krystallen besetzt waren; sie ist weisser als Platin und so spröde, dass sie sich in einem Achat-Mörser zu Pulver zerreiben lässt; ihre Härte ist so gross, dass sie Glas beinahe so tief wie Diamant ritzt; sie wird nur mit grosser Schwierigkeit von den stärksten Säuren, selbst Königswasser, angegriffen. Berthier bemerkt, dass diese Legirungen sich leicht herstellen lassen durch starkes Erhitzen von Mischungen der Oxyde des Eisens und Chroms in kohlengefütterten Tiegeln; falls das Chromoxyd vorwiegt, ist der Zusatz von etwas Holzkohlenpulver wünschenswerth, um die Reduction zu befördern. Ist die Menge der Stoffe, mit welchen operirt werden soll, beträchtlich, so muss stets eine hinreichende Menge Holzkohlenpulver zur Reduction zugesetzt werden. Uebrigens lassen sich die Legirungen auch aus Chromeisenerzen herstellen, aber in diesem Falle muss man Flussmittel zusetzen, um die in den Erzen vorhandene Kieselsäure und Thonerde zu binden. Ein guter Fluss zu diesem Zwecke ist eine Mischung von 100 Thln. bleifreien Glases und 40 Thln. Boraxglas auf 100 Thle. Erz.

Nach Frémy lässt sich eine Legirung von Eisen und Chrom herstellen durch Erhitzung von Chromoxyd und metallischem Eisen in einem

---

<sup>1)</sup> Tr. 2. p. 214.

Gebläseofen; sie krystallisirt häufig in langen Nadeln, gleicht dem Guss-eisen und ritzt die härtesten Körper, selbst gehärteten Stahl <sup>1)</sup>).

Gleich wie Chrom, so widerstehen auch die Legirungen dieses Metalles mit Eisen der Einwirkung concentrirter Säuren.

Folgende Experimente sind in des Verfassers Laboratorium von Smith angestellt worden: Es wurde beinahe reiner Rotheisenstein und Chromoxyd, welches durch Erhitzen von Chlorammonium mit doppelt chromsaurem Kali, Auswaschen mit heissem Wasser und Glühen hergestellt war, angewendet. Die abgewogenen Mengen wurden innig gemischt und in einen mit Kohle gefütterten französischen Tiegel gethan; der leere Raum wurde mit Holzkohlenpulver ausgefüllt, das Ganze zugeschmiedet und zwei Stunden lang einer Weissgluth ausgesetzt.

Die Verhältnisse wurden wie folgt gewählt:

	I.	II.	III.	IV.
	Grains	Grains	Grains	Grains
Rotheisenstein . . . . .	190	150	150	50
Chromoxyd . . . . .	10	50	150	150
Kohlenstoff . . . . .	50*	50*	75†	50†
Gewicht des erhaltenen Metalls . .	152	145	229	147

\* Holzkohlenpulver

† Anthracitpulver.

Procentgehalt der erhaltenen Legirung.

Eisen . . . . .	95,76*	72,93	45,37	23,42
Chrom . . . . .	4,24	27,07*	54,63*	76,58*

\* Kohlenstoff vorhanden, dessen Menge aber nicht bestimmt wurde.

Angenommen, dass der Eisengehalt des Rotheisensteins 70 Proc. der Chromgehalt des Chromoxydes 69 Proc. betrüge, und dass die Gesamtmenge der Metalle sich ohne Kohlenstoffaufnahme ausgeschieden hätte, so würden die Metallkönige beziehungsweise 137,9, 139,5, 208,5, 138,5 Grains haben wiegen und 95, 75,2, 50,3, 25,3 Proc. Eisen enthalten, d. h. ungefähr den Formeln  $\text{Fe}_{19}\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Cr}$ ,  $\text{FeCr}$  und  $\text{FeCr}_2$  entsprechen müssen.

Resultate des ersten Versuches: Es erfolgte ein gut geschmolzener König mit Kügelchen, welche vom Magneten angezogen wurden, mit Spuren verwobener Krystalle auf der Aussenfläche; die Legirung war hart, zersplitterte unter dem Hammer und ritzte Glas. Der Bruch war weiss und glänzend, mit krystallinischen Flächen, welche sich quer gegen die Bruchfläche erstreckten. Beim Digeriren mit verdünnter Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure entwickelte sich stinkendes Wasserstoffgas und es blieben Spuren eines schwarzen Rückstandes. Nur das Chrom wurde bestimmt.

Resultate des zweiten Versuches: Ein gut geschmolzener König mit Kügelchen erfolgte. Die Legirung wurde vom Magnete ange-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 44. p. 632. 1857.

, war hart, spröde, leicht zu pulvern und ritzte Glas, der Bruch: sich zinnweiss, sehr glänzend, feinkörnig, krystallinisch. Das feine Metall wurde mit Leichtigkeit von kochender Schwefel- und wasserstoffsäure angegriffen. Unter Entwicklung stinkenden Wasserstoffs bildete sich an der Oberfläche der Lösung ein Schaum, während ein Rückstand ungelöst blieb, welcher auch der verlängerten Einwirkung der Säure widerstand. Dieser Rückstand wurde durch wiederholten Schmelzungen mit einer Mischung von Kalk und Salpeter zersetzt. Dem gesammten vorhandenen Eisen enthielt das rückständige Metall 6,34 Proc. und bei einer zweiten Bestimmung 6,34 Proc. Nur das Eisen in der Legirung bestimmt.

Resultate des dritten Versuches: Es erfolgte ein etwas schwammiges König mit metallischen Kügelchen; der Magnet zog die Legirung an; sie war hart, ritzte Glas, liess sich leicht pulvern und hatte einen feinkörnigen, glänzenden, grau-weissen Bruch. Die Wirkung der Säuren ähnlich wie bei No. 2. Der Rückstand enthielt von der Gesammtmenge des vorhandenen Eisens 5,37 Proc., nach einer zweiten Untersuchung 7,69 Proc. Nur das Eisen wurde bestimmt.

Resultate des vierten Versuches: Es erfolgte eine unvollkommen geschmolzene, schwammige Masse von geringerem Zusammenhang als

Die Legirung wurde nicht vom Magnete angezogen, war sehr hart, Glas, konnte gestossen und gepulvert werden, hatte eine gelblich-weisse Farbe und etwas matten Glanz. Der innere Theil des Königs war mit sehr kleinen nadelförmigen Krystallen gefüllt, welche eine glänzend reflectirende Oberfläche hatten. Die Wirkung der Säuren war ähnlich wie bei Nr. 2. Von der Gesammtmenge des vorhandenen Eisens enthielt der Rückstand 6,95 Proc., nach einer anderen Probe 0,61 Proc. Eisen wurde bestimmt.

Mit Bezug auf Stahl fand Berthier, dass ein Zuschlag von 1 oder 2 Theilen Chrom zu dem geschmolzenen Metall Härte und die Eigenschaft, ausgezeichneten Damast anzunehmen, mittheilt, ohne die Schmiedbarkeit zu verringern. Faraday und Stodart untersuchten die Wirkung von Chrom auf Stahl und erhielten folgende Resultate <sup>1)</sup>.

Eine Mischung von 1600 Grains Stahl und 16 Grains reinen Chrom wurde geschmolzen und einige Zeit lang flüssig gehalten. Der erste König war gut und liess sich trotz seiner Härte leicht schmieden, ohne Neigung zu Rissen zu zeigen. Die Legirung hatte 0,99 Proc. Chrom enthalten müssen. Die Oberfläche erschien, nachdem sie blank gemacht und mit verdünnter Schwefelsäure etwas angeätzt war, krystallinisch, während das ausgeschmiedete Metall bei ähnlicher Behandlung wundervollen Damast zeigte, welcher der Verlängerung der Krystalle den Schmiedeprocess zugeschrieben wurde.



2. Eine Mischung von 1600 Grains Stahl und 48 Grains reines Chrom wurde wie vorher geschmolzen. Der König hätte hiernach 2,91 Proc. Chrom enthalten müssen. Er war beträchtlich härter als der vorige, ebenso schmiedbar wie reines Eisen und gab auch einen sehr schönen Damast. Der Damast wurde durch Poliren entfernt und liess sich durch Erhitzung ohne Anwendung einer Säure wieder herstellen. Die damascirte Oberfläche, jetzt durch Oxydation angelaufen, hatte ein ganz ungewöhnliches Ansehen, dessen Schönheit noch erhöht wurde durch fernere Erhitzung des Metalls, welche alle Anlauffarben vom Blassstrohgelben bis zum Blasshervorrief (239 bis 315° C.).

Mushet erhielt 1861 ein Patent auf den Zuschlag von gepulvertem Chromeisenerz oder Chromoxyd zu Gussstahl oder Gussstahl erzeugenden Materialien, zugleich mit oder ohne Zusatz von pulverisirtem Wolfram-erz oder Wolframsäure <sup>1)</sup>.

Es scheinen keine vertrauenswerthen Beobachtungen oder Versuche über den Einfluss des Chroms auf Gusseisen vorzuliegen.

Karsten prüfte Schmiedeeisen, welches aus einem eine geringe Menge Chrom enthaltenden Roheisen dargestellt worden war, konnte aber keine Spur dieses Metalls darin entdecken, wonach es scheint, als wenn bei dem Frischprocess die ganze Menge des Chroms abgeschieden wird.

### Eisen und Wolfram.

Wolfram im metallischen Zustande wurde zuerst von den Gebrüden D'Elhuyar im Jahre 1783 dargestellt. Sie theilten ihre Untersuchungen der Akademie der Wissenschaften zu Toulouse am 24. März 1784 in einem bewundernswürdigen Memoir mit, welches bis auf den heutigen Tag des Studiums werth ist <sup>2)</sup>. Sie versuchten Legirungen des Wolframs herzustellen, indem sie Wolframsäure ( $WO_3$ ) mit den betreffenden Metallen in kohlengefütterten Tiegeln zusammen erhitzten. Sie beschreiben die Legirungen mit Gold, Platin, Kupfer, Blei, Zinn, Antimon, Wismuth, Zink, Mangan und weissem Roheisen, aber nicht mit Schmiedeeisen und Stahl. Alles was sie in Bezug auf Eisen mittheilen, ist, dass mit dem Eisen des weissen Roheisens ein vollkommener König gebildet wurde, dessen Bruch dicht und von grau-weisser Farbe war. Es war hart, spröde (*aigre*) und wog 137 Gramm.

Riche ist der Einzige, dem es gelang Wolfram zu schmelzen, indem er dazu den Strom einer Batterie von 200 gewöhnlichen Bunsen'schen Elementen (welche der Facultät der Wissenschaften zu Paris gehörte) anwandte. Schon hierbei oxydirt sich eine beträchtliche Menge des Metalls

<sup>1)</sup> A. D. 1861. July 19. Nr. 1817. Verbesserungen in der Darstellung des Gussstahls. — <sup>2)</sup> Mémoire sur la nature du Wolfram et celle d'un nouveau métal qui entre dans sa composition. Par MM. D'Elhuyar frères, correspondants. Le 24 Mars, 1784. Histoire et Mémoires de l'Académie Royale des Sciences, Inscriptions, et Belles Lettres de Toulouse. 1784. 2. p. 141.

it grünlich-blauer Flamme. Riche giebt an, dass das Wolfram auch, id zwar sehr schnell, vor dem Knallgasgebläse schmilzt, aber in diesem alle oxydirt sich der grössere Theil des Metalls und wird in Wolken on Wolframsäure fortgeführt. Nach diesem Beobachter reducirt sich Wolfram aus Wolframsäure durch Wasserstoffgas zu deutlichen, glänzenden krystallinischen Körnern, welche eine feine Politur durch Reibung annehmen und Glas mit Leichtigkeit ritzen <sup>1)</sup>).

Der Verfasser hat hier anzuführen, dass er vor vielen Jahren beträchtliche Zeit einer experimentalen Untersuchung verschiedener Verbindungen und Legirungen des Wolframs widmete. Es gelang ihm nicht, das Metall bei den höchsten Temperaturen des Zugofens oder des Sefström'schen Gebläseofens zu schmelzen. Bei der Reduction des krystallisirten wolframsauren Ammoniaks in einem Wasserstoffgasstrom bei Rothgluth wurde das Metall in Krystallen von hellem Metallglanz und zinnweisser Farbe erhalten. Ob hierbei Stickstoff eine Rolle spielte, liess sich nicht entscheiden.

Aikin und Allen haben schon vor langer Zeit die Thatsache mitgetheilt, dass sie bei Reduction der nadelförmigen Krystalle des wolframsauren Ammoniaks das Metall in rundlichen Körnern erhielten, etwa von der Grösse eines Nadelkopfs, mit sehr starkem Metallglanz <sup>2)</sup>).

Die Legirung, welche aus 63 Proc. Eisen und 37 Proc. Wolfram zusammengesetzt ist, daher der Formel  $\text{Fe}_3\text{W}$  entspricht, wird von Berthier beschrieben als von weisserer Farbe und spröderer Beschaffenheit als gewöhnliches Gusseisen, als glänzend, hart und blättriger Structur. Sie zeigte sich etwas blasig <sup>3)</sup>).

Nachstehende Beobachtungen über die dreifache Legirung von Eisen, Mangan und Wolfram sind gleichfalls von Berthier gemacht worden. Das natürliche Wolfram-Mineral gab nach sehr starker Erhitzung in einem kohlengefütterten Tiegel eine Legirung, welche aus 16,4 Proc. Eisen, 5,8 Proc. Mangan und 77,8 Proc. Wolfram bestand, d. h. beinahe der Formel  $\text{Fe}_3\text{MnW}_4$  entsprach. Dieselbe erfordert die höchste Ofentemperatur zur Schmelzung, ist hart, spröde, blättrig und gleichtweissem Roheisen. Mit 14 Gewichtstheilen Wolfram und 9,5 Theilen Eisenglühspahn erhielt Berthier eine Legirung, welche aus 43,4 Proc. Eisen, 3,5 Proc. Mangan und 53,1 Proc. Wolfram bestand, d. h. ungefähr der Formel  $\text{Fe}_{13}\text{MnW}_4$  entsprach. Sie war hart, spröde, blättrig, von platingrauer Farbe und vollständig schmelzbar.

1844 veröffentlichte Duc de Luynes einen Aufsatz über die Darstellung des Gussstahls und damascirten Stahls <sup>4)</sup>. In acht der neun Ana-

<sup>1)</sup> Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris. Par M. Alfred Riche, 1857. p. 13. — <sup>2)</sup> A Dictionary of Chemistry and Mineralogy. By A. and C. R. Aikin. 1807. 2. p. 445. — <sup>3)</sup> Tr. 2. p. 215. — <sup>4)</sup> Mémoire sur la fabrication de l'acier fondu et damassé. Par H. de Luynes, Paris 1844. Aus Dingler's polytechn. Journ. 96. S. 106. 1845.

lysen, welche er von verschiedenen Arten orientalischen Damaststahles giebt, erscheint Wolfram; in sechsen davon werden nur Spuren dieses Metalls angegeben, während von den übrigen beiden die eine 0,518 Proc., die andere grade 1 Proc. Wolfram enthielt. In allen diesen Analysen erscheint auch Nickel als Bestandtheil, aufsteigend von Spuren bis zu 3,9355 Proc., während die Menge des Kohlenstoffs nach diesen Analysen so sehr diejenige übersteigt, die jemals selbst in dem am höchsten gekohlten Roheisen von zuverlässigen Analytikern gefunden ist — die geringste Menge beträgt 7,758 Proc., die grösste 13 Proc. —, dass es erlaubt sein muss, die Zuverlässigkeit des Herrn Herzogs als Analytiker zu bezweifeln. Immerhin aber bleiben die synthetischen Experimente desselben interessant genug, um berichtet zu werden.

1. Eine Mischung von 2000 Gewichtstheilen weichen Nageleisen, 100 Wolfram und 175 eichener Sägespähne wurde in einem kohlengefüllten Tiegel zu heller Rothgluth erhitzt; das Product, welches gut geschmolzen war, wurde mit einem gleichen Gewicht Nageleisen umgeschmolzen, wobei ein sehr schmiedbarer Stahl mit ausgezeichnetem Damast erzielt wurde.

2. Eine Mischung von 3000 Theilen Nageleisen, 144 kohlensauren Manganoxyduls, 150 Wolfram und 270 Sägespähne gab bei genau derselben Behandlung ein gleiches Resultat.

3. Eine Mischung von 1000 Theilen Nageleisen, 48 kohlensauren Manganoxyduls, 10 Wolframsäure, 10 Nickeloxyd und 113 Sägespähne gab ein sehr schönes Resultat; aber der Stahl liess sich schwerer bearbeiten, als ein mit Wolfram hergestellter, nahm jedoch Damast an. Liess man Nickel und Mangan fort, so zeigte sich keine Verbesserung.

4. Eine Mischung von 2000 Theilen Nageleisen, 100 Mangansuperoxyd und 275 Sägespähne gab einen sehr schönen Stahl mit gutem Damast.

5. Eine Mischung von 1000 Nageleisen, 96 kohlensauren Manganoxyduls, 20 Wolframsäure und 128 Sägespähne gab eine ziemlich undichte, poröse Stahlmasse, welche sich indessen sehr gut bearbeiten liess und einen schönen Damast annahm.

Andere Versuche, neben diesen angeführten, leiteten den Experimentator zu dem Schlusse, dass der Damast allein von der Gegenwart des Mangans abhinge, da der diesen Stoff enthaltende Stahl stets die schönste Damascirung zeigte, eine Ansicht, mit welcher wohl nur Wenige übereinstimmen dürften.

Die Legirungen des Eisens und Wolframs sind ferner von Bernoulli<sup>1)</sup> untersucht und die hierher gehörigen Versuche auf der Königl. Eisen- giesserei zu Berlin angestellt worden. Es glückte Bernoulli nicht, Wolfram zu schmelzen, selbst nicht bei den höchsten Temperaturen, über

<sup>1)</sup> Ueber Wolfram und einige seiner Verbindungen; von Dr. F. A. Bernoulli, Ann. der Phys. u. Chem., Poggendorff 21. S. 573. 1860.

er verfügen konnte und welche hinreichten, um hessische Tiegel zu schmelzen; derselbe erhielt nur eine gesinterte Masse mit hellem Metallglanz. In einem Falle wurde das Metall in einem Porcellanbrennofen achtzehn Stunden lang erhitzt, ohne dass sich eine Spur von Veränderung der Structur bemerken liess.

Das specifische Gewicht des aus Wolframsäure durch Kohle reducirten Wolframs schwankte zwischen 17,1 und 17,3, des durch Wasserstoff reducirten zwischen 17,9 und 18,2. Innige Mischungen von grauem Roheisen in Form von Drehspännen mit 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40 und 50 Procent Wolframsäure wurden in amerikanischen Graphit-Schmelztiegeln einer heftigen Weissglühhitze ausgesetzt. Nur bei den Mischungen mit mehr als 20 Proc. Wolframsäure wurde auf den Boden des Tiegels und über das Gemenge eine dünne Schicht Kohlenstaub gestreut, weil dann der Kohlengehalt des Eisens nicht mehr zur Reduction der Wolframsäure genügt haben würde. Bei 1 bis 3 Proc. Zusatz von Wolframsäure war wenig Veränderung des Eisens wahrzunehmen, etwas mehr bei 4 und 5 Proc.; bei 10 Proc. erhält das Eisen stahlartige Eigenschaften, ist sehr hell, ist hellgrau und von sehr feinkörnigem Bruche, ein wenig schmiedbar; bei 15 Proc. Zusatz kann es beinahe als reiner Stahl bezeichnet werden, der indessen noch nicht die vollkommene Geschmeidigkeit hat, um als solcher verwendet werden zu können, während er einen hohen Härtegrad besitzt. In eiserne Formen gegossene Stäbe dieser Legirung liessen sich im Schmiedefeuer leicht zu Hartmeisseln ausstrecken, mit welchen, nachdem sie angeschliffen und wie gewöhnlicher Stahl gehärtet waren, wurde dass sie stumpf wurden, Guss- und Schmiedeeisen leicht bearbeitet werden konnte. Bei den Proben mit 20 Proc. Zusatz von Wolframsäure zeigten sich dieselben Eigenschaften, die Härte war grösser, die Geschmeidigkeit geringer; die letztere Eigenschaft steigerte sich bei den weiteren Proben bis zu 50 Proc. Zusatz, wo ein Ausschmieden nicht mehr möglich war. Wurde das Gusseisen in grösseren compacten Stücken mit der Wolframsäure zusammengeschmolzen, so erfolgte stets, auch bei Zusatz von 30 Proc. Wolframsäure, ein weisses, dem Rohstahleisen ähnliches Product, welches, obgleich sehr hart und spröde, sich ausgeglüht doch ein wenig schmieden liess.

Das graue, bei Holzkohlen erblasene Roheisen zeigte im Allgemeinen dasselbe Verhalten, wie das bei Koks erblasene, nur lieferte es wegen seiner grösseren Reinheit auch ein besseres Product. Ganz anders verhält sich weisses Roheisen, sowohl kohlenstoffreicheres Spiegeleisen, als kohlenstoffärmeres gewöhnliches weisses Roheisen. Feine Drehspähnen in Hartwalzen wurden mit 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40 und 50 Proc. Wolframsäure eingeschmolzen, wobei sich herausstellte, dass nur dann eine Legirung mit Wolfram entstand, wenn Kohlenstaub zugesetzt wurde, ohne diesen Zusatz die Wolframsäure fast ganz verschlackte und nur ein kleiner Theil Wolfram mit in das Eisen überging. Die mit Kohlenstaubzusatz erhaltenen Legirungen waren eben so homogen wie die des

grauen Eisens, aber ohne stahlartiges Ansehen, weiss im Bruche, von derselben Structur wie das angewandte Eisen, und nur unmerklich schmiedbar. Ganz dasselbe Resultat erfolgte bei Anwendung von Spiegeleisen und gewöhnlichem bei Koks erblasenen weissen Roheisen. Es wurde, um den Grenzpunkt der Schmelzbarkeit der Wolfram-Eisen-Legierungen kennen zu lernen, ein Zusammenschmelzen des Eisens bis zu 80 Proc. Zusatz versucht. Bei 75 Proc. Wolframsäure war eine  $1\frac{1}{2}$  stündige intensive Weissglühhitze nöthig, um einen geflossenen König zu erhalten. Bei einem Zusatz von 80 Proc. erfolgte selbst nach dreistündigem heftigem Glühen nur eine sich unregelmässig an die Wände legende blasige Masse, die einen muschligen Bruch von schön silberweisser Farbe und so grosse Härte zeigte, dass mit nicht einmal sehr scharfen Ecken derselben Glas und Quarz mit Leichtigkeit geritzt werden konnte.

Es wurden auch Versuche mit gepulvertem Wolframerg, mit Scheelit ( $\text{CaO}$ ,  $\text{WO}_3$ ) und mit metallischem Wolfram angestellt, welche im Wesentlichen dieselben Resultate gaben, nur dass das im Wolframerg enthaltene Mangan einen nicht unbedeutenden Einfluss auf die Legierungen ausübte, während die Kalkerde des Scheelits durch Verschlackung der vorhandenen Kieselsäure eine reinere Legierung lieferte.

Bernoulli kam nach diesen Versuchen zu dem Schlusse, dass der im Eisen chemisch gebundene Kohlenstoff nicht zur Reduction der Wolframsäure zu Metall hergegeben werde, sondern nur der mechanisch ausgeschiedene, und dass daher durch Zusammenschmelzen von grauen gusseisernen Drehspähnen mit einer passenden Menge Wolframsäure direct ein Gussstahl von besonderer Härte erzeugt werden könne; dass ferner bei Anwendung weissen Eisens nur unter Zusatz von Kohle eine Legierung entstehe. Der Grund, dass bei Anwendung von grauem Gusseisen in Stücken kein Stahl erhalten werde, sei der, dass die Wolframsäure in diesem Falle nicht in innige Berührung mit dem mechanisch ausgeschiedenen Graphit treten könne, und bei dem Flüssigwerden des Eisens der vorher mechanisch beigegenigte Kohlenstoff wieder chemisch aufgenommen, dadurch also der oxydirenden Einwirkung der Wolframsäure entzogen werde. Dies wurde auch durch die Analyse bestätigt, da sich beim Auflösen verschiedener Stücke der dargestellten Legierungen in Salzsäure ein intensiver Geruch nach Kohlenwasserstoff entwickelte, selbst wenn keine Kohle und mehr Wolframsäure zugesetzt worden war, als reducirt werden konnte: ein Beweis, dass ein Theil des Kohlenstoffs vom Eisen festgehalten wurde, trotzdem sich Wolframsäure als nicht reducirt verschlackt hatte.

Bernoulli hat die Resultate seiner Analysen in folgender Tabelle zusammengestellt:

Verwandtes Eisen.	Wolframsäurezusatz.	Im Eisen enthaltener Kohlenstoff			In der Legirung ent- haltener Kohlenstoff.	Physikalische Eigenschaften der Legirungen.
		mechanisch beigemengt.	chemisch gebunden.	Summe.		
Roheisen .	0	3,19	0,92	4,11	—	Grau im Bruch, nicht schmiedbar.
	5	—	—	—	1,02	
	15	—	—	—	0,93	Stahl.
	25	—	—	—	0,91	
	60	—	—	—	0,94	Grau, sehr hart und fest, nicht schmiedbar.
Eisen . . .	0	—	5,19	5,19	—	Weiss, sehr hart und spröde.
	5	—	—	—	5,18	
	15	—	—	—	5,09	
	25	—	—	—	4,92	
	60	—	—	—	4,93	
l. weisses Eisen . . .	0	—	3,91	3,91	—	Weiss, sehr hart und spröde.
	5	—	—	—	3,70	
	15	—	—	—	3,81	
	60	—	—	—	3,75	

nm. d. Bearb. Im Jahre 1855 stellte Jakob zuerst im Grossen  
weise wolframhaltigen Gussstahl dar, welcher bei einem äusserst  
muschligen, seidenartigen Bruch grosse Dichte, Feinheit und  
mit grosser Zähigkeit verband <sup>1)</sup>.]

n Jahre 1857 erhielt Robert Oxland zu Plymouth ein Patent für  
serungen in der Darstellung von Legirungen oder Verbindungen,  
Wolframmetall enthalten, und das Folgende ist ein Auszug aus der  
rigen Beschreibung <sup>2)</sup>. Das aus Wolframmineral durch Kohle redu-  
olframmetall wird mit Eisen im Hohofen gemischt, oder mit Roheisen  
poloofen niedergeschmolzen. Es werden etwa 30 Proc. Wolframmetall  
tzt. Die Legirung des Roheisens mit Wolfram lässt sich für metal-  
he und andere Zwecke anwenden. Guten Gussstahl erhält man  
schmelzung von  $\frac{1}{2}$  bis 25 Proc. Wolframmetall mit Stahl. Auch lassen  
gierungen von Eisen und Wolframmetall feinen und durch Cemen-  
auf gewöhnliche Weise in Gussstahl überführen. Gefaintes Wolf-  
seisen verliert seine krystallinische Textur durch Hämmern im  
Zustande.

ie Anwendung des Wolframs bei der Gussstahlfabrikation erregte

Qualität des Stahls.	Kleinsten Querschnitt in Quadrat- millimetern.	Gewicht zur Zerreißung.	Absolute Festigkeit.
Wolframstahl . . . . .	41,64	4256	102,2
desgl. . . . .	40,25	4340	107,8
desgl. . . . .	43,03	5040	117,1
englischer Stahl, Huntsman .	38,17	3220	84,4
	43,03	3727	86,6
Mehraming-Stahl . . . . .	43,03	4838	112,4
	44,41	4676	105,3
	45,58	4200	92,1

Das Zerreißen  
trat nicht beim  
kleinsten Quer-  
schnitt ein.

Siewert hat folgende Analysen von Wolframstahl, welcher theils zu . . . , theils auf den Bochumer Gussstahlwerken hergestellt wurde, veröffentlicht<sup>1)</sup>:

Nr. 1 war aus Wien, Nr. 2 bis 6 von Bochum. In keinem wurde die Sicherheit Silicium entdeckt.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Eisen . . .	—	—	95,85	—	96,37	—
Wolfram . .	1,05	2,84	3,05	—	2,71	—
Mangan . .	—	—	Spuren	—	Spuren	—
Kohlenstoff .	—	—	—	1,04	—	1,03.

[Anm. d. Bearb. Sauerwein untersuchte Wolframstahl aus Döhlen (Dresden<sup>2)</sup>). Nr. 7 war die härteste Sorte von einem sehr schönen, feinkörnigen, hellgrauen Bruch; Nr. 8, als gewöhnlicher Wolframstahl bezeichnet, hatte einen Bruch von etwas größerem Korn, war bedeutend weicher, so dass er sich leicht mit einer Feile bearbeiten liess, und so zähe, dass er sehr weit angefeilt werden musste, um ein Stück für die Analyse abschlagen zu können.

	7.			8.
	erste	zweite	Mittel.	
	Bestimmung.			
Wolfram (Proc.)	4,5.	5.	4,75.	0,9.

Rammelsberg fand in einem Wolframstahl von Bochum

Wolfram . . . . . 0,65 Proc.

Kohlenstoff . . . . . 7,43 „<sup>3)</sup>.]

Es sind folgende Vorschriften zur Darstellung und für den Gebrauch des Wolframs gegeben worden. Das Wolfram Erz wird schwach geröstet,

<sup>1)</sup> Jahresber. (Liebig und Kopp) 1860. S. 690. — <sup>2)</sup> Polyt. Centralblatt. 1864. 487. — <sup>3)</sup> Chem. Metall. S. 187.

dann mit verdünnten Säuren behandelt und hierauf mit Wasser ausgewaschen. Auf diese Weise werden Schwefel und Arsenik entfernt. Der trockene Rückstand wird 24 Stunden lang in kohlengefütterten Tiegeln stark erhitzt, wobei sich, wie man annimmt, Kohlenstoffverbindungen des Eisens und Mangans bilden, während die Wolframsäure zu Metall reducirt wird. Man erhält eine schwach gesinterte Masse von dunkler Farbe und einem hohen specifischen Gewicht. Hiervon werden  $\frac{1}{2}$  bis 25 Proc. aus Stahl vor dem Schmelzen gefügt <sup>1)</sup>.

Robert Mushet hat ein Patent auf den Gebrauch des Wolframs in verschiedenen Formen zur Darstellung von Gussstahl genommen <sup>2)</sup>.

Wolfram, Wolframsäure, Oxyde oder Erze des Wolframs sind alle von demselben in seinem Privilegium einbegriffen; Wolfram wird aber vorgezogen wegen der geringeren Kosten und des die Schmelzung erleichternden Mangangehalts. Das letztere soll erst fein pulverisirt, dann, wenn es 70 oder 75 Proc. Wolframsäure oder 60 Proc. Wolframmetall enthält, mit einem gleichen Gewicht geschmolzenen Peches gemischt und auf eine vorher angefeuchtete Steinplatte ausgegossen werden. Es wird empfohlen, die Materialien nach folgenden Gewichtsverhältnissen in gewöhnlichen Tiegeln zu schmelzen und in Formen auszugießen:

Cementstahl 46 Pfund, Wolfram und Pech 1 Pfund; oder: schwedisches Stabeisen 44 Pfd., Holzkohlenstückchen  $\frac{1}{2}$  Pfd., Wolfram und Pech 1 bis 4 Pfd.; oder: Puddelstahl 48 Pfd., Holzkohlenstückchen  $\frac{5}{32}$  Pfd., Wolfram und Pech 1 Pfd. Das Eisen oder der Stahl muss in kleinen Stücken angewendet werden. Man kann die Härte der Legirung vermehren durch Anwendung von mehr kohlenhaltiger Substanz oder weniger Wolfram.

Ob der ausschliessliche Anspruch des Herrn Mushet auf die Herstellung von Wolframeisen oder Stahl ein gerechter ist, muss wohl Jedem nach den vorausgeschickten historischen Notizen mehr als zweifelhaft erscheinen. Indessen hat derselbe durch sein Patent für England einmal dies Recht erworben!

[Anm. d. Bearb. Caron <sup>3)</sup>] hat über die Eigenschaften, welche kleine Zusätze von Wolfram dem Eisen ertheilen, Folgendes veröffentlicht: Stahl erhält durch Einsmelzen mit reducirtem Wolfram grössere Härte und besonders grössere Zähigkeit, Eigenschaften, die sich schon bei einem Zusatz von 1 bis 2 Proc. herausstellten. Guter Cementstahl gab beim Einsmelzen mit 5 Proc. Wolfram ein Metall von ungewöhnlicher Härte, welche durch Abschrecken so erhöht wurde, dass sie der des härtesten weissen Roheisens gleichkam. Durch Zusammenschmelzen von 200 Thln. Cementstahl, 800 Thln. Stabeisen und 20 Thln. reducirtem Wolfram in

<sup>1)</sup> Berg- und Hüttenm. Zeitung. 19. S. 27. 1860. — <sup>2)</sup> Siehe Abridgments of Specifications relating to Metals and Alloys, 1861, p. 407. Der Titel des Patentes ist: „An improvement or improvements in the manufacture of cast-steel.“ A. D. 1859: Januar 12, Nr. 101; Febr. 24, Nr. 500 und Nr. 501; März 18, Nr. 690 und Nr. 691. A. D. 1861: Juli 19. Nr. 1817. — <sup>3)</sup> Jahresber. Will, 1863. S. 74. vgl. Polyt. Journ. 172. S. 43.



einem Thontiegel bei einer sehr hohen Temperatur erhielt Caron weichen (beim Härten nur zäher werdenden) Gussstahl, der sich in der Kälte zu Röhren von beliebiger Wandstärke ausziehen liess. Zaine, welche durch Guss der Legirung in angewärmte gusseiserne Formen erhalten wurden, liessen sich ohne Schwierigkeit schmieden und, selbst bis zur gehörigen Weissgluth angewärmt, schweissen. Der Bruch des getemperten Metalls war von feinem glänzendem Korn, zeigte aber keine Sehnen; nach dem Härten war das Korn seidenartig und moirirt geworden. Der grössere Theil des Wolframs scheint in die Schlacke zu gehen, da Caron in dem von ihm dargestellten harten Stahl nur 0,28 Proc., in einem vorzüglichen weichen 0,23 Proc. Wolfram fand.

Auch Roheisen erhält nach Versuchen von Tresca durch einen Wolframgehalt von 0,125 bis 1 Proc. grössere Härte und Zähigkeit; es zeigte sich von gleichmässigem, feinem Korn mit graulicher Farbe. Ebenso fand Le Guen <sup>1)</sup>, dass graues Roheisen durch Einschmelzen mit kleinen Mengen gepulverten Wolframerzes grössere Zähigkeit und Härte annahm, deren Maximum bei einem Zusatz von 2,5 Proc. erreicht wurde, während bei höherem Zusatz zwar die Härte wuchs, aber die Zähigkeit abnahm.]

### Eisen und Molybdän.

Nach Berthier sind die Legirungen des Molybdäns und Eisens denen des Wolframs und Eisens ganz analog. Er beschreibt eine Legirung des Eisens mit 2 Proc. Molybdän als schmelzbar, weisser als Eisen, ausserordentlich hart, spröde, aber fest, uneben und körnig im Bruch <sup>2)</sup>.

Berzelius giebt an, dass eine Legirung von gleichen Gewichtstheilen Eisen und Molybdän hart, spröde, von bläulich grauer Farbe, schmelzbar vor dem Löthrohr und körnig im Bruch ist; ferner, dass eine Legirung von 1 Gewichtstheil Eisen und 2 Theilen Molybdän spröde, hellgrau, unschmelzbar vor dem Löthrohr, feinkörnig im Bruche ist und vom Magneten angezogen wird <sup>3)</sup>.

Im ersten Theile unserer Metallurgie sind beim Kupfer einige merkwürdige eisenhaltige Ofensauen beschrieben worden, welche einen grossen Molybdängehalt haben.

### Eisen und Vanadium.

Vanadium wurde von Sefström bei der Analyse des wohlbekannten Taberger Eisens entdeckt, welches nach Berzelius die weichste aller schwedischen Eisensorten ist <sup>4)</sup>.

Aus der Lösung mehrerer Pfunde dieses Eisens wurden kaum 1½ Grains Vanadium erhalten, wogegen in den Schlacken des Holzkohlenfeuers,

<sup>1)</sup> Compt. rend. LVI. 593. — <sup>2)</sup> Tr. des Ess. 2. p. 215. — <sup>3)</sup> Tr. 2. p. 706. — <sup>4)</sup> Berzelius; Jahresb. 11. S. 97. 1832.

in welchem es dargestellt worden war, eine weit grössere Menge nachgewiesen wurde. Es scheint weiter keine Untersuchung über den Einfluss dieses Metalls auf Eisen, Stahl und Roheisen angestellt worden zu sein.

### Eisen und Tantal.

Nach Berzelius vereinigt sich Eisen leicht mit Tantal, wenn Tantsäure mit Eisenfeilspähnen im kohlengefütterten Tiegel erhitzt wird. Die Legirung ist hart genug, um Glas zu ritzen. Sie besitzt nicht die geringste Dehnbarkeit, und ist doch schwierig zu zerbrechen; die Farbe des Pulvers ist dunkelbraun. Säuren lösen sie theilweise auf und lassen metallisches Tantal in Pulverform zurück <sup>1)</sup>.

### Eisen und Kalium.

Gay-Lussac und Thénard entdeckten eine Legirung von Eisen und Kalium bei der Darstellung von Kalium in einem Eisenrohr nach ihrem wohlbekannten Process. Dieselbe hatte sich dadurch gebildet, dass Eisendrehsphäne lange Zeit dem Dampf des Kaliums bei hoher Temperatur ausgesetzt gewesen waren. Das so legirte Eisen wurde als sehr biegsam beschrieben und als zuweilen so weich, dass es sich leicht mit der Scheere schneiden und mit dem Fingernagel ritzen liess; es oxydirte sich schnell an der Luft und zersetzte Wasser mit lebhaftem Aufbrausen <sup>2)</sup>.

Calvert und Johnson geben an, Kalium mit Eisen legirt zu haben, indem sie eine Mischung von feinen Eisenfeilspähnen und Weinstein (doppeltweinsteinsaurem Kali) einer sehr hohen Temperatur aussetzten. Eine Mischung von 336 Grains Eisen, 1504 Weinstein, also im Verhältniss von 3 Aeq. Eisen auf 2 Aeq. Kalium, gab einen grossen König, welcher 74,60 Proc. Eisen und 25,40 Proc. Kalium enthielt, d. h. der Formel  $\text{Fe}_2\text{K}$  entsprach. Die Legirung glich äusserlich vollständig dem Schmiedeeisen und liess sich schmieden und schweissen, war dagegen merkwürdiger Weise bei gewöhnlicher Temperatur so hart, dass sie von einem schweren Schmiedehammer kaum Eindrücke annahm und bloss von der Feile angegriffen wurde! Das Eisen der Legirung, obschon es mit einer so grossen Menge Kalium legirt war, oxydirte schnell unter Wasser und an der Luft. — Bei einem zweiten Experiment mit denselben Verhältnissen von Eisen und Weinstein, bei welchem aber fein gepulverte Holzkohle zugeschlagen wurde, erfolgte eine Legirung, welche aus 81,42 Proc. Eisen und 18,58 Proc. Kalium bestand, d. h. der Formel  $\text{Fe}_2\text{K}$  entsprach. Auf der Oberfläche des Königs befand sich eine dünne Lage Gusseisen, in allen übrigen Beziehungen war die Legirung dagegen der vorigen ähnlich. — Wurde kohlen-saures Kali an Stelle des doppeltweinsteinsäuren angewendet, so erhielt man keine Resultate. Diese Legirungen scheinen

<sup>1)</sup> 2. p. 707. — <sup>2)</sup> Recherches Physico-Chimiques I, p. 238. 1811.

verrasschend bestimmt in ihrer chemischen Constitution gewesen zu sein<sup>1)</sup>).

### Eisen und Natrium und Eisen und Lithium.

[Anm. d. Bearb. In einem Spiegeleisen von Müsen fand Fresenius keine Spur Natrium sowohl als Lithium.]

### Eisen und Beryllium (Glucinium).

Nach Stromeyer lässt sich eine Legirung dieser Metalle leicht halten durch starke Erhitzung einer Mischung von Beryllerde, Eisenspähen und Lampenruss. Sie wird als weisser und weniger geschmeidig als Eisen beschrieben<sup>2)</sup>.

Davy erhielt die Legirung durch Erhitzung von Beryllerde mit Eisen und Kalium, aber auch durch Zersetzung schwach angefeuchter Beryllerde in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas mittelst eines starken voltaischen Stromes, bei welchem als negativer Pol ein Eisendraht gebraucht wurde, welcher schmolz und sich mit Beryllium legirte<sup>3)</sup>.

### Eisen und Barium.

Gay-Lussac und Thénard versuchten Baryterde zu reduciren, indem sie dieselbe gemischt mit Eisen einer sehr hohen Temperatur im Gebläseofen aussetzten, theils mit, theils ohne Zusatz von Holzkohle; es gelang sich aber durchaus keine Reduction<sup>4)</sup>.

### Eisen und Strontium.

Gay-Lussac und Thénard versuchten Strontian in derselben Weise wie Baryt zu reduciren, indessen gelang auch dieser Versuch nicht.

### Eisen und Calcium.

Gay-Lussac und Thénard konnten keine Ausscheidung von Calcium wahrnehmen, als sie eine Mischung von Kalk und Eisen in einem sehr hohen Tiegel der höchsten Temperatur des Gebläseofens aussetzten, gleichgültig ob mit oder ohne Zuschlag von Kohle<sup>5)</sup>.

Auch Berzelius gelang es nicht, eine entschiedene Legirung des Eisens und Calciums durch starke Erhitzung einer Mischung von Eisenspähen, Kalk und Holzkohlenpulver zu erzeugen<sup>6)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Phil. Mag. Oct. 1855. — <sup>2)</sup> Berzelius, Tr. 2. p. 704. Gmelin, Handb. S. 275. — <sup>3)</sup> Gmelin, Handb. 5. S. 274. — <sup>4)</sup> Recherches Physico-Chimiques, p. 106. — <sup>5)</sup> Recherches Physico-Chimiques, 1. p. 107. — <sup>6)</sup> Tr. 2. p. 704.

Karsten fand 0,1774 Proc. Calcium in einem Eisen, welches gewöhnlich als hadrig bezeichnet zu werden pflegt, d. h. einem Eisen, welches weder roth- noch kaltbrüchig ist, bei dem aber der Zusammenhang der Theile durch den Mangel an Schweissbarkeit theilweise aufgehoben ist. Das Aufspalten der Stäbe unter dem Hammer ist das auffallendste Kennzeichen dieser Eigenschaft. Das Eisen erfolgte von Frischprocessen, bei welchen kohlensaurer Kalk in grosser Menge zugesetzt worden war <sup>1)</sup>.

Eine viel verbreitete Ansicht der Techniker ist, dass wenn Kalkstein zum Ausfüttern der Puddelöfen benutzt werde, man rothbrüchiges Eisen erhalte; doch lässt sich bei dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse nicht entscheiden, ob dies von einer Aufnahme von Calcium in das Eisen herrührt.

In vielen Roheisenanalysen wird Calcium angegeben, sehr häufig ist es indessen zweifelhaft, ob der gefundene Kalkgehalt nicht von mechanisch eingeschlossenen Schlackenpartikelchen herrührt.

[Anm. d. Bearb. In schwedischem Roheisen hat man bis 1,5 Proc., in Königshütter Roheisen 0,258 Proc., in Müsener Spiegeleisen 0,091 Proc. Calcium gefunden <sup>2)</sup>.]

### Eisen und Magnesium.

Berzelius erhielt bei der Erhitzung eines Gemisches von Magnesia, Eisenfeilspänen und Holzkohlenpulver Anzeichen einer entstehenden Legirung von Eisen und Magnesium <sup>3)</sup>. Karsten <sup>4)</sup> entdeckte niemals eine Spur von Magnesium in irgend einer von ihm analysirten Schmiedeeisensorte. Es scheint, dass überhaupt keine zuverlässige Nachricht darüber vorliegt, ob und welchen Einfluss Magnesium auf Schmiedeeisen hat.

[Anm. d. Bearb. In Roheisenanalysen findet sich Magnesium zuweilen als Bestandtheil angeführt, stets aber nur in geringen Mengen, und man muss hier um so mehr geneigt sein, zu glauben, dass dasselbe aus eingemengten Schlackentheilen herrührt, als sich bei der Darstellung des Magnesiums für technische Zwecke die äusserst geringe Verwandtschaft desselben zum Eisen durch den Umstand beweist, dass sich das rohe Magnesium sehr gut aus eisernen Tiegeln in eiserne Gefässe destilliren lässt, ohne Eisen aufzunehmen <sup>5)</sup>.]

In Müsener Spiegeleisen fand Fresenius <sup>6)</sup> 0,045 Proc. Magnesium, indessen ergibt sich aus dem Sauerstoffnachweis derselben Analyse, dass auch hier Schlacke eingemengt war.]

<sup>1)</sup> Eisenhüttenk. I. S. 487. — <sup>2)</sup> Kerl, Handb. III. 59. — <sup>3)</sup> Tr. 2. p. 705.

<sup>4)</sup> loco cit. — <sup>5)</sup> The Mechanic's Magazine, 1864. Nr. 292 und 294. — <sup>6)</sup> Kerl, Handbuch. III. S. 10.

**ZWEITER ABSCHNITT.**

---

**DIE EISENERZE.**

---



## Die Eisenerze.

---

Eisenerze sind diejenigen Fossilien, welche das Eisen in solcher Menge und solcher Reinheit enthalten, dass es sich daraus mit ökonomischem Vortheile darstellen lässt. Obschon Eisen in den meisten, die feste Erdrinde bildenden Gesteinen von den ältesten bis zu den jüngsten geologischen Formationen, im Massen-, wie im Flötzgebirge, enthalten ist, ja manche Ablagerungen, wie das Rothliegende, durch Eisenverbindungen ihre vorherrschende Färbung erhalten haben, sodass das Eisen als das verbreitetste von allen sogenannten Erzmعادallen angesehen werden kann: so sind es doch nur gewisse Mineralien, welche das Eisen in solcher Menge enthalten, dass ihre Verhüttung sich lohnt. Andererseits ist z. B. der Schwefelkies, obschon er einen Eisengehalt von fast 47 Proc. besitzt und daher als ein quantitativ reiches Erz zu betrachten sein würde, wegen des schwer von ihm zu trennenden, dem Eisen schädlichen Schwefels, oder der Arsenkies, welcher  $33\frac{1}{2}$  Proc. Eisen enthält, wegen seines Arsengehaltes in der Technik nicht zur Eisendarstellung zu verwerthen, und es ist daher weder jener noch dieser als Eisenerz zu bezeichnen. Das Eisen kommt in seinen Erzen nur im oxydirten Zustande <sup>1)</sup>, und zwar als Oxydoxydul, als Oxyd, als Oxydhydrat und als kohlen-saures Oxydulsalz vor: endlich ist auch noch das kieselsaure Salz hierhin zu rechnen, obwohl das in der Natur vorkommende fast ohne Ausnahme nur in Verbindung mit anderen Erzen verwerthet wird, wogegen sich manche bei verschiedenen Eisenhüttenprozessen fallende kieselsaure Eisensalze (Schlacken), insofern an die eigentlichen Erze anreihen, als sie ein der Menge nach nicht unbedeutendes, in früheren Zeiten fast gänzlich vernachlässigtes Material für die Eisenerzeugung abgeben.

Für den vorliegenden Zweck ist es am wichtigsten, die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Eisenerze kennen zu lernen und die Verunreinigungen, welche sie in höherem oder geringerem Grade stets mit sich führen, da beides nicht nur auf die Beschaffenheit des daraus

---

<sup>1)</sup> Vergl. über das Vorkommen gediegenen Eisens auf der Erde, S. 229.

erzeugten Eisens, sondern auch auf die Art ihrer Verarbeitung und die Construction der Oefen, in welchen sie zu Gute gemacht werden, von Einfluss ist.

Dagegen soll das Vorkommen der Erze nur kurz und zwar nur für die wichtigsten eisenerzeugenden Länder beschrieben werden, da eine ausführliche derartige Beschreibung allein ein Werk füllen würde. Das wir dasjenige Land, welches beinahe die Hälfte des auf der ganzen Erde erzeugten Eisens darstellt, nämlich England <sup>1)</sup> an die Spitze stellen, wird man natürlich finden.

### Magneteisenstein (Magnetic oxide of iron, magnetite).

Der Magneteisenstein, seltener Magnetit genannt, entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oder  $\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$ . — Im reinen Zustande enthält er 72,41 Proc. Eisen oder 31 Proc. Eisenoxydul neben 69 Proc. Eisenoxyd. Er kommt krystallisirt, krystallinisch, dicht und in Gestalt von Sand und Mulm vor. Chromeisenerz, welches zuweilen ähnlich wie Magneteisenerz in sehr kleinen octaëdrischen Krystallen als Sand auftritt, lässt sich im Allgemeinen leicht dadurch von letzterem unterscheiden, dass es nicht magnetisch ist. <sup>2)</sup> Der Magneteisenstein, obwohl im Allgemeinen nicht leicht zu verhütten wegen seiner schwierigen Reduction bei grosser Schmelzbarkeit, ist ein sehr wichtiges Erz für die Erzeugung ausgezeichneter Stahlsorten sowohl, als zähen Gusseisens. Er findet sich häufig auf mächtigen Stöcken in derben und sehr reinen Massen. Sein Vorkommen beschränkt sich im Wesentlichen nur auf die sogenannten Eruptivgesteine und besonders die älteren krystallinischen Schiefer, obwohl er auch auf Gängen oder Stöcken in der devonischen, ja sogar in der jurassischen Formation auftritt.

Unter die wichtigsten Vorkommnisse sind die von Gellivara in Lapland und Arendal in Norwegen, von Dannemora und Taberg in Schweden, am Blagodat, Katschkanar und Wissokaja-Gora im Ural, von Belmont, Newborough, Hull und Madoc in Canada, sowie von mehreren Punkten in New-Yersey und Pennsylvanien, Districten der Vereinigten Staaten, zu erwähnen. Von inländischen Vorkommnissen nimmt das von Schmiedeberg in Preussisch-Schlesien keine unbedeutende Stelle ein.

Die Verunreinigungen des Magneteisensteins bestehen theils in Erzen anderer Metalle, wie Kupferkies, Bleiglanz, Zinkblende, sowie in den Arsen- und Schwefelverbindungen des Eisens: Arsen-, Schwefel- und Magnetkies; theils aus den Gemengtheilen der angrenzenden Gesteine oder in besonderen Mineralien, wie Granat, Hornblende, Chlorit, Kalkspath, Quarz.

---

<sup>1)</sup> Wir weichen insofern vom Original ab, als dasselbe in dieser Beziehung **England** allein einer eingehenderen Besprechung würdigt. — <sup>2)</sup> Freilich soll zuweilen magnetisch sein. Naumann, Mineralogie.



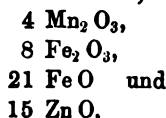
Unter denselben sind die schwefelhaltigen Mineralien die nachtheiligsten und diese müssen daher entweder durch Aufbereitung möglichst entfernt, oder durch Röstung ihres Schwefelgehaltes beraubt werden. Quarz wirkt hauptsächlich nur dann schädlich, wenn er nicht in größeren Körnern, sondern in sehr feinen, mit blossen Augen nicht mehr sichtbaren Theilen innig beigemengt ist. <sup>1)</sup>

### Franklinit (Franklinite).

Ueber die Formel, welche der chemischen Zusammensetzung dieses Erzes zukommt, sind die Ansichten noch getheilt. Man hielt es lange Zeit für Eisenoxydoxydul, in welchem ein Theil des Eisenoxyduls durch Zinkoxyd ersetzt sei, aber wenn man die folgende Analyse von Rammelsberg als richtig annehmen will, so muss man diese Ansicht verwerfen:

Eisenoxyd . . . . .	64,51 =	Eisen . . . . .	45,16
Mangansuperoxyd (MnO <sub>2</sub> )	13,51 =	Mangan . . . . .	9,38
Zinkoxyd . . . . .	25,30 =	Zink . . . . .	20,30
	<hr/>	(Sauerstoff . . . . .)	<hr/>
	103,32		25,16
			<hr/>
			100,00

Auf die Gegenwart von Eisenoxydul lässt sich aus dem Ueberschuss, welchen die Analyse giebt, schliessen. Nach Rammelsberg besteht der Franklinit wahrscheinlich aus: <sup>2)</sup>



so dass sich seine Zusammensetzung durch die Formel  
 $3 (\text{FeO}, \text{ZnO}) + (\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Mn}_2\text{O}_3)$   
 ausdrücken lässt.

Franklinit kommt vorzüglich in New-Jersey (in den Vereinigten Staaten) zwischen Franklin und Stirling vor und wird dort als Zink erz verarbeitet. Durch Verschmelzen des Rückstandes in einem Hohofen erhielt man ein charakteristisches Spiegeleisen. <sup>3)</sup>

Dieses Erz wird als ein Gegenmittel sowohl gegen Rothbruch als Kaltbruch empfohlen. Man behauptet, dass das Roheisen von Pompton (in New-Jersey), welches für sich rothbrüchiges Stabeisen liefert, bei einem Zuschlag von 15 Proc. Franklinit sich zu Hufeisen verarbeiten lasse, und dass schottisches Roheisen, welches für sich kaltbrüchiges Eisen liefert, ein ausserordentlich festes Eisen gebe, wenn es mit Zuschlag von 20 Proc. rohen Franklinits geschmolzen werde. Man nahm an, dass das

<sup>1)</sup> Kerl, Handb. III. 66. — <sup>2)</sup> Handb. der Mineralchem. 1860. S. 169. —

<sup>3)</sup> Vergl. Amtlicher Preussischer Bericht über die Londoner Industriesausstellung von 1862. Classe 1. S. 40.

Zink und Mangan, oder das Zink allein, den Schwefel und Phosphor abscheide und so die Hauptursachen des Roth- und Kaltbruchs entferne<sup>1)</sup>, und man schreibt das Verdienst dieser Entdeckung Mr. Detmold zu.<sup>2)</sup>

Wenn man das im ersten Abschnitt über Zink und Mangan Gesagte vergleicht, so dürfte man indessen wohl zu dem Schlusse kommen, dass das Mangan allein hier seinen günstigen Einfluss ausübt.

### Rotheisenerz, Rotheisenstein (red haematite, red ore).

Das Rotheisenerz ist wasserfreies Eisenoxyd (*anhydrous sesquioxide of iron*) und enthält im reinsten Zustande 70 Proc. Eisen.

Das Erz kommt rhomboëdrisch krystallisirt vor und wird nach der Grösse und dem Charakter der Krystalle entweder als Eisenglanz (*Glanzeisenerz, specular iron ore*) oder als Eisenglimmer und Eisenrahm (*micaceous iron ore*) bezeichnet. Bei der letzten Varietät sind die Krystalle in zarte rothe Schuppen ohne metallischen Glanz übergegangen, welche sich fettig anfühlen und stark abfärben. Das Erz kommt ferner dicht vor und zwar entweder mit mehr oder weniger strahliger Textur und krummschaliger Structur, in traubigen und nierenförmigen Aggregaten, die mit dem Namen rother Glaskopf (*kidney ore*) belegt werden, — oder vollständig derb und erdig, in welchem Zustande es vorzugsweise mit dem Namen Rotheisenstein, Rotheisenerz bezeichnet wird.

Während manche Varietäten sehr hart, fest und rauh anzufühlen sind, zeigen sich andere weich, mehr oder weniger pulverförmig, ochrig und oft fettig für das Gefühl. Die ersteren verdanken ihre Beschaffenheit häufig einem Gehalte an Kieselsäure, welche als Quarz vorhanden ist und zuweilen in grösseren ausgebildeten Krystallen vorkommt, zuweilen sich aber in äusserst kleinen Krystallen darin eingesprengt findet. Wenn das Erz viel fein vertheilte Kieselsäure ohne gleichzeitiges Vorhandensein merklicher Mengen von Thonerde, Kalk oder Magnesia enthält, so liefert es meistens ein sehr siliciumreiches Roheisen. Welche Wichtigkeit die Beobachtung dieser Thatsache für das Eisenhüttenwesen hat, darauf ist bereits im ersten Abschnitt (S. 117 ff.) hingewiesen. Man kann demgemäss auch an den meisten Orten, wo Rotheisensteine in grösseren Mengen vorkommen,<sup>3)</sup> die beiden Varietäten des harten und des weichen unterscheiden, deren erstere im Allgemeinen freie Kieselsäure in grossem Ueberschuss aufweist, während die letztere zwar Kieselsäure enthält, welche vielleicht auch zum grossen Theil im freien Zustande vorhanden sein mag, aber neben dieser stets Erdbasen in solcher Menge, dass dadurch die Reduction vielen Siliciums verhindert und folglich auch beim Verschmelzen die Bildung eines sehr siliciumreichen Eisens vermieden

<sup>1)</sup> The Iron Manufacturer's Guide to the Furnaces, Forges and Rolling Mills of the United States. By J. P. Lesley. New-York. 1859. p. 423. — <sup>2)</sup> Professor Wilson's Report on the New-York Industrie Exhibition. 1854. p. 55. — <sup>3)</sup> So B. in Whitehaven-Distrikt, Cumberland.

ERSTER ABSCHNITT.

---

DIE  
PHYSIKALISCHEN UND CHEMISCHEN  
EIGENSCHAFTEN  
DES  
EISENS  
UND  
SEINER VERBINDUNGEN.

---



Im Allgemeinen zeichnen sich die aus Rotheisenstein erblasenen Sensorten durch ihr günstiges Verhalten für die Erzeugung von Stahl tahlähnlichen Eisensorten aus.

Alle Arten von Rotheisenerz sind kenntlich durch den rothen Strich, den sie auf unglasirtem Porzellan geben, und lassen sich dadurch von anderen im Aeusseren oft sehr ähnlichen Eisensteinen unterscheiden.

Der Rotheisenstein ist ein sehr verbreitetes Erz, welches sowohl im Innern wie im Flötzgebirge, sowohl auf Gängen und Stöcken wie auf Erden auftritt. Unter den Vorkommnissen des Eisenglanzes nimmt das Erz der Insel Elba wohl den ersten Rang ein. Die Proben ausgezeichneter Eisenerze von dieser Insel sind jedem Mineralogen wohl bekannt. Die Lagerstätten des Eisenglimmers und Eisenrahms finden sich gewöhnlich auf denselben Lagerstätten mit Eisenglanz; ausgezeichnete Fundpunkte sind z. B. Hemmock und Backfastleigh in Devonshire, von wo man das Erz sogar anstatt Graphit als Schmiermittel verkaufen soll. Mehrere Lagerstätten im preussischen Kreise Wetzlar und dem Herzogthum Nassau gelegene Rotheisensteingruben liefern gleichfalls sehr schöne und reiche Eisenrahme <sup>1)</sup>.

Die dichten und erdigen Varietäten sind noch weiter verbreitet. Ihr Vorkommen scheint sich hauptsächlich an Kalkstein und Grünstein zu binden. Der devonische und Kohlenkalkstein ist besonders reich an Stöcken und Lagerstätten davon, das Kohlenkalkgebiet von Nord-Lancashire und Cumberland umgibt z. B. alle Eisendistricts Englands mit diesem Erze; lagerartige Vorkommnisse im Kalkstein zeigen oft eine rogenförmige, oolithische Struktur, welche nicht selten durch organische Reste (z. B. Enkrinitenstiele) hervorgerufen ist. Die einzelnen Körner sind gewöhnlich von der Form einer abgeplatteten kugelförmigen Gestalt. Belgien ist besonders reich an erdigen Erzen; indessen kommen dieselben auch anderweitig vor, z. B. im Kohlenkalk von Süd-Wales, in der Eifel. Innig mit Grünsteinvorkommnissen verknüpft sind die Lager, welche der jüngeren devonischen Formation des grossen rechtsrheinischen Schiefergebirges angehören, welche sich theils am Nordrande desselben in der Gegend zwischen Münster und Giershagen in Westphalen, theils in einer besondern Mulde am Rhenus hinziehen.

Die Verunreinigungen des Eisenglanzes bestehen ausser in Quarz, sondern in Schwefelkies, die der dichten Varietäten des Rotheisensteins in Kieselsäure (als Quarz, Hornstein, Jaspis u. s. w.), in Kalk und Thon, ferner in schwefelhaltigen Mineralien, wie Schwefelkies, Schwerspath <sup>2)</sup> u. s. w.

<sup>1)</sup> Mit Quarz zusammen bildet der Eisenglimmer ein eigenes Gestein, den Eisenglimmerschiefer, welcher z. B. in Lagern zwischen Chloritschiefer und körnigem Kalkstein am Görgelen in den östlichen Karpathen und zwischen Itakolumit und Chloritschiefer in Brasilien vorkommt (Cotta, Erzlagerstätten Bd. I, S. 44). — <sup>2)</sup> Er tritt z. B. mit dem rothem Glaskopf von Berryhead bei Brixham auf.

### Brauneisenerz (brown haematite).

Brauneisenerz, Limonit (*brown haematite, brown iron ore, limonite*), besteht aus Eisenoxydhydrat (*hydrated sesquioxide of iron*), dessen Zusammensetzung im Allgemeinen der Formel  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$  entspricht. Im reinen Zustande enthält es 59,89 Proc. Eisen und 14,44 Proc. Wasser. Es werden unter demselben Namen sehr verschiedene Erze begriffen, die nur darin übereinstimmen, dass ihr wesentlichster Bestandtheil Eisenoxydhydrat ist. Die reinste Varietät, welche oft keine anderen Verunreinigungen als 0,5 bis 5 Proc. Kieselsäure enthält, ist von dunkelbrauner Farbe, feinfasriger Structur und tritt gewöhnlich in traubenförmigen, nierenförmigen und stalaktitischen Gestalten auf. Sie wird mit dem Namen brauner Glaskopf belegt. Der grössere Theil der Eisenoxydhydrate kommt indessen in ochrigem oder erdigem Zustande vor, hat dann eine mehr oder weniger gelbbraune Farbe und wird besonders mit dem Namen Brauneisenstein, Brauneisenerz (*Limonite*) bezeichnet. Für alle Brauneisenerze ist der braun-gelbe Strich, welchen sie auf unglasirtem Porzellan geben, entscheidend im Gegensatz zu dem rothen Striche mancher im Aeussern sehr ähnlichen Rotheisenerze. Die Brauneisensteine sind im Allgemeinen sehr leicht zu verschmelzen und daher seit der ältesten Zeit zur Eisendarstellung benutzt. Sie zeigen sich meist für Roheisen, welches zu Giessereizwecken verwendet werden soll, sehr geeignet. Das Vorkommen des Brauneisenerzes ist ein sehr verbreitetes. Es bildet theils eigene Lagerstätten, theils kommt es mit anderen Eisenerzen zusammen vor und findet sich dann gewöhnlich da, wo die letzteren am meisten atmosphärischen Einflüssen ausgesetzt sind, d. h. am Ausgehenden der betreffenden Gänge, Stöcke oder Flötze. Die fasrigen Varietäten treten grösstentheils in den älteren Gesteinen (z. B. der devonischen Formation von Cornwall<sup>1)</sup> und der des Siegerlandes) auf, die erdigen mehr in den jüngeren bis hinauf zu den allerjüngsten Ablagerungen. Die jüngsten derselben zeichnen sich meist durch gelbere Farbe und grösseren Wassergehalt aus<sup>2)</sup> und werden dann „Gelbeisenstein“ genannt.

Die gewöhnlichste Verunreinigung der Brauneisenerze ist Kieselsäure und es gilt in dieser Beziehung dasselbe, was von den Rotheisenerzen gesagt ist. Thon- und Kalkgehalt wird häufig angetroffen, wiegt ersterer bedeutend vor, so gehen die Brauneisensteine in eine oft mit dem ungeeigneten Namen „Thoneisenstein“ (besser: „thoniger Brauneisenstein“) belegte Varietät über. Sie bilden dann oft grössere Nieren oder kleinere Concretionen, welche letztere dem Eisenerz ein oolithisches Ansehen verleihen. Solche Vorkommnisse sind z. B. an der Mosel in Frankreich sehr verbreitet. Häufig sind kleinere Concretionen von der Grösse einer Bohne oder Linse auf der Juraformation angehörenden Hochebenen abgelagert, so z. B. in Northam-

<sup>1)</sup> Bei Restormel. — <sup>2)</sup> Kerl, Handb. Bd. III, S. 72.

onshire in England, und auf dem schwäbischen Jura. Eben hierhin gehört auch das Raseneisenerz (*bog iron ore*), welches sich besonders häufig in Tiefländern, z. B. der Norddeutschen Ebene, Unter-Canada<sup>1)</sup> vorfindet und fast ohne Ausnahme durch einen Phosphorgehalt bezeichnet wird; ferner die sogenannten Seeerze (*lake ores*) in Schweden. Beide Arten gehören den jüngsten geologischen Bildungen an.

Mangan ist ein häufiger Begleiter des Brauneisenerzes, besonders wenn letzteres aus manganhaltigem Spatheisenstein durch Zersetzung entstanden ist. Unter den schwefelhaltigen Mineralien ist der Schwerspath hervorzuheben, welcher z. B. in einem auf den Dowlais Werken in Südwales verschmolzenem Erze so reichlich vorkam, dass sich zwischen Rohen und Schlacke ein schwefelbariumreicher Stein abschied.

### Spatheisenstein (Sparry iron ore).

Spatheisenstein, Stahlstein, Siderit, Sphärosiderit (*Spathic carbonate, sparry iron ore, sphacrosiderite, crystallized carbonate of protide of iron*) ist wasserfreies kohlen-saures Eisenoxydul und würde im reinen Zustande 48,275 Proc. Eisen enthalten. Indessen ist bis jetzt noch keine zuverlässige Analyse bekannt, welche bewiese, dass das Mineral im Zustande vollständiger Reinheit existirt. Gewöhnlich enthält es kohlen-saures Manganoxxydul und kohlen-saure Magnesia. Hiernach theilt Rammelsberg die Spatheisensteine in 4 Classen, nämlich 1) mit 0 bis 4 Proc. Manganoxxydul, 2) mit 6 bis 11 Proc. Manganoxxydul, 3) mit noch öfterem Mangangehalt, 4) mit einer beträchtlichen Menge Magnesia<sup>2)</sup>. Rammelsberg citirt hierfür eine Reihe von Analysen von Spatheisensteinen, aus welcher die entscheidendsten nachstehend angeführt werden:

	I.		II.		III.		IV.	
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Kohlensäure . .	38,16	38,41	39,2	40,3	38,22	38,35	42,10	39,51
Eisenoxxydul . .	60,00	53,06	53,5	45,6	43,59	36,81	44,56	51,15
Manganoxxydul .	—	4,20	6,5	11,7	17,87	25,31	—	1,62
Magnesia . . . .	—	2,26	0,7	2,4	0,24	—	11,65	7,72
Wasser . . . . .	1,84	1,12	—	—	0,08	—	—	—
	100,00	99,53 <sup>2)</sup>	99,9	100,0	100,00	100,47	98,31	100,00

1. Dichter Sphärosiderit von Burgbrohl am Laacher See. G. Bischof. — 2. Weisscr krystallisirter, von Bieber bei Hanau. Glasson. — 3. Von Vic-Dessos in den Pyrenäen. Berthier. — 4. Von Allevard,

<sup>1)</sup> Z. B. Radnor Forges in dem District Cap de la Madelaine, wo es zur Darstellung von gusseisernen Eisenbahnrädern dient, von denen die Ausstellung im Jahre 1862 Proben zeigte, die, nachdem sie einen Weg von 150000 engl. Meilen zurückgelegt hatten, kaum Zeichen von Abnutzung erkennen liessen. — <sup>2)</sup> Handb. d. Mineralchemie S. 222. — <sup>3)</sup> Incl. 0,48 Gangart.

Dep. Isère, Frankreich. Berthier. — 5. Sphärosiderit im Basalt von Alte Birke bei Eisern. Kreis Siegen. Schnabel. — 6. Ehrenfriedersdorf in Sachsen. Magnus. — 7. Vom Schaller Erbstollen zu Pöhl, im sächsischen Voigtland. Fritzsche. — 8. Von Mitterberg in Tyrol. Khuen.

Die Farbe des unzersetzten krystallisirten oder blättrig-krystallinischen Spathisensteins ist gelblichgrau bis erbsengelb. Man nennt ihn in diesem Zustande Weissierz (unreifen Eisenspath <sup>1)</sup>) im Gegensatz zu dem bereits etwas zersetzten Erz von brauner Farbe, welches Braunerz oder wegen seiner schillernden Spaltungsflächen Blauerz (auch reifer Eisenspath) genannt wird. Zeigt der Spathisenstein fasrige Structur bei kugliger oder nierenförmiger Absonderung, so nennt man ihn Sphärosiderit. Das Erz eignet sich vorzüglich zur Darstellung von Spiegeleisen, von luckigen und blumigen Flossen.

Das Vorkommen des Spathisensteins beschränkt sich hauptsächlich auf die krystallinischen Schiefer und auf die älteren Flötzformationen, und vor Allem ist es die devonische Formation, welche die vorzüglichsten gang- und stockförmigen Ablagerungen desselben umschliesst. Das Siegenland und darin der Müsener Stahlberg, sowie der Goserenbacher und Eisfelder Gangzug, ferner der Erzberg bei Eisenerz in Steyermark in der devonischen Formation und der Erzberg bei Hüttenberg in Kärnthen im Glimmerschiefer, bilden die berühmtesten Localitäten. England hat nicht unbedeutende Schätze davon in den Brendon Hills und zu Exmoor in Somersetshire. Körnige Spathisensteine finden sich in Westphalen und im nördlichen Yorkshire.

Das Erz kommt häufig in Begleitung von Brauneisenstein und Rotheisenstein vor, ersterer bildet dann das Ausgehende der Gänge, letzterer Kerne und einzelne Gangtheile. Als Verunreinigung ist besonders Kupferkies zu betrachten, aber auch andere Schwefelmetalle, z. B. Bleiglanz, kommen oft als Begleiter des Spathisensteins vor, wie dieser wieder häufig Begleiter jener ist.

### Thoneisenstein (Argillaceous iron ore) und Kohleneisenstein (Black band).

Thoneisenstein <sup>2)</sup>, thoniger Sphärosiderit (*Argillaceous iron ore, clay- oder clay-band ironstone, impure earthy carbonate of protoxide of iron*) ist wie der Spathisenstein kohlen-saures Eisenoxyd, aber wesentlich verunreinigt durch Thon, Mergel oder Sand. Der Name rührt indessen wohl mehr von dem thonähnlichen Ansehen dieser Eisensteine her. Sie sind dicht, erdiger, seltener körniger Structur, zeigen eine hellbraune bis schwarze Farbe und bilden theils zusammenhängende

<sup>1)</sup> Kerl, Handb. Bd. III. S. 75. — <sup>2)</sup> Obwohl der Name „Thoneisenstein“ für sehr verschiedene Eisenerze benutzt wird, so wäre es doch zweckmässig, ein für alle Mal nur die hier beschriebenen Erze dadurch zu bezeichnen.



er, häufiger aber getrennte kuglige Absonderungen, welche dann gewöhnlich von Rissen durchzogen werden, in denen entweder Eisenspath-Kryle oder aber vollständig von der Substanz des Erzes verschiedene Terrien enthalten sind. Die dunkelbraune bis schwarze Farbe vieler Thoneisensteine rührt von kohligter Substanz her. Enthalten sie davon Proc. und mehr und nehmen sie zugleich eine lagenförmige Absonderung an, so werden sie Kohleneisensteine (*black band-ironstones*) benannt. — Die Erdsalze, welche mit dem kohlensauren Eisenoxydul stets gemengt sind, bestehen aus kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Magnesia, kieselsaurer Thonerde (als Thon), ferner findet sich fast stets ein wenig an kohlensaurem Manganoxydul, an Kali, Phosphorsäure, Schwefel (in der Gestalt von Schwefelkies), sodann, wie erwähnt, organische (kohlige) Substanz und etwas chemisch gebundenes Wasser.

Sie geben ein wichtiges Material zur Roheisendarstellung ab, sowohl zur Gießereizwecke als für die Stabeisengewinnung.

Sie finden sich besonders ausgedehnt in beiden Kohlenformationen, Steinkohlenformation und der Braunkohlen- (Tertiär-) Formation und wegen ihres Vorkommens mit Brennmaterial zusammen von grossem Einfluss auf die Billigkeit der Eisenpreise. Nicht alle Kohlenfelder besitzen Eisensteine, die Thon- oder Kohleneisensteine in hinreichender Menge, so z. B. die Kohlendistricte von Newcastle, Manchester, Oberschlesien u. s. w. Auch in anderen Formationen, z. B. dem Lias von Yorkshire, dem Wealden von Sussex u. s. w. sind sie bauwürdig vertreten.

Der Schieferthon, in welchem sie meistentheils eingehüllt sind, hängt sehr fest mit grosser Hartnäckigkeit daran, wird indessen durch blossen Einfluss der Atmosphäre locker und fällt dann theils von selbst ab, theils lässt er sich leicht durch einige Schläge trennen. Daher müssen Thoneisensteine längere Zeit an der Luft liegen, ehe sie verschmolzen werden können. Die Länge einer solchen Lagerzeit an der Luft ist aber in verschiedenen Districten sehr abweichend und in Süd-Wales z. B., wo feste Anhaften des Schieferthones Veranlassung zu vielen Klagen giebt, beträgt man sie über ein Jahr verwittern.

Der Kohlenbergmann sollte stets sehr achtsam alle Schichten seines Lagerortes und ihren Inhalt prüfen, denn nicht selten hat man das Vorkommen von Eisensteinen gänzlich übersehen oder aber solche als werthlos fortgeworfen, die sich später als sehr eisenreich herausstellten <sup>1)</sup>.

Ein Beispiel hierfür giebt der Eisenstein, welcher in der Gegend von *Thyr-Tydvil* mit Kohle zusammen vorkommt und unter dem Namen *Thyr-Brass* <sup>2)</sup> bekannt ist. Erst vor wenigen Jahren kam man dazu, seinen Werth anzuerkennen. Er ist schwer, steinartig, von braungrauer

<sup>1)</sup> Es mag so manches Lager von Eisensteinen im Steinkohlengebirge verborgen sein, da die die Kohlenlager bedeckenden Schichten nur an wenigen Punkten, beim Schachtabteufen und Querschlagtreiben, und dann auch nur sehr oberflächlich untersucht werden. — <sup>2)</sup> Brass, eigentlich Messing, ist eine häufige bergmännische Bezeichnung für Eisenstein.

Farbe, und wird bis zu 14 sh. (=  $4\frac{2}{3}$  Thlr.) per 20 Centner bezahlt. E. Riley fand eine Probe davon folgendermaassen zusammengesetzt:

Kohlensaures Eisenoxydul . . . . .	58,48
Kohlensaures Manganoxydul . . . . .	0,71
Kohlensaurer Kalk . . . . .	10,68
Kohlensaure Magnesia . . . . .	21,90
Phosphorsaurer Kalk . . . . .	0,09
Zweifachschwefeleisen . . . . .	0,09
Kohle . . . . .	8,95
	<hr/> 100,90.

Aehnlich ist es mit den berühmten Kohleneisensteinen (*black band*) von Schottland gegangen, welche jetzt die Grundlage jener ausgedehnten Eisenindustrie bilden, die ihr Product weithin in alle Lande schickt. Beschaffenheit und Werth dieses Erzes wurden zuerst um das Jahr 1800 von Mushet erkannt, der sich so vielfach um das Eisenhüttenwesen von Grossbritannien verdient gemacht hat und dem wir auch werthvolle Beiträge zur Entwicklungsgeschichte der Eisengewinnung und Manufactur dieses Landes verdanken, sowie er uns auch zahlreiche und wichtige auf Experimente gegründete Forschungen hinsichtlich der Gewinnung und Verarbeitung des Eisens überliefert hat, welche in der That grosse Anerkennung und Dank verdienen, besonders wenn man die Zeit, in welcher Mushet lebte, und seine Ueberhäufung mit Geschäften betrachtet.

Obgleich dieser Eisenstein schon längere Zeit in Westphalen bekannt war, so wurde doch erst durch die Londoner Ausstellung von 1851 der Grund zu einer ausgedehnten Benutzung desselben für die Westphälische Eisenindustrie gelegt und manches bisher unbekannte Vorkommen aufgedeckt, sowie vieles früher Unbenutzte verworthen<sup>1)</sup>.

Die hauptsächlichsten Verunreinigungen der Thoneisensteine sind folgende: phosphorsaurer Kalk, welcher bei manchen Varietäten (z. B. in Westphalen) bis zu 40 Proc. steigt und dadurch die Erze zur Bereitung von Düngemitteln werthvoll macht; ferner häufig Eisenkies; seltener Kupferkies, Zinkblende, Bleiglanz, Haarkies (*Müllerite*), Eisenvitriol. Die Zinkblende kann man zuweilen in den Rissen der Eisensteine bemerken, welche sie besetzt oder in grösserem oder geringerem Grade anfüllt. Zuweilen ist sie in den Spalten der Thoneisenerzminer reichlicher nach der Oberfläche, als nach dem Inneren zu vertreten. Haarkies ist selten, zuweilen aber für ausgedehnte Flötze bezeichnend, so findet er sich im Merthyr-Tydvil-District, besonders in den drei liegendsten Flötzen, welche zusammen das Spotted-Vein-Lager bilden, und ebenso bei Ebbw Vale, Blaina und Pont-y-pool.

<sup>1)</sup> Die Ansicht des Verfassers, dass die Existenz solcher Kohleneisensteine erst in Folge der Anregung durch die Ausstellung 1851 in Westphalen nachgewiesen, und solche vordem als ganz werthlose Schiefer auf die Halden gestürzt seien, ist nicht vollständig richtig. Ich berufe mich in dieser Beziehung auf die Autorität

• Herrn Daelen in Hörde.

### Kieseisenstein.

Kieseisenstein (*Siliceous iron-ore*). Als eigentliches Erz kann es mit dem Namen Chamoisit belegte Mineral bezeichnet werden, es der Formel  $2(3\text{FeO}, \text{SiO}_3) + 6\text{FeO}, \text{Al}_2\text{O}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$  entspricht in reinen Zustande 49 Proc. Eisen enthält. Es wird zu Ardon (et<sup>1)</sup>). Andere Mineralien, welche kieselsaures Eisenoxydul, seltner saures Eisenoxyd enthalten, benutzt man als Zuschläge und gewinnt ebenfalls einen Theil ihres Eisengehalts. Zuweilen findet sich auch saures Eisenoxydul in anderen Eisensteinen, so z. B. im Spathstein von Yorkshire, der demselben seine grüne Farbe verdankt. Was die bei den Hüttenprozessen fallenden kieselsauren Eisenverge- gen betrifft, so werden diese bei den betreffenden Vorgängen selbst el- telt werden.

Vorkommen von Eisenerzen, ihre Zusammensetzung und Gewinnung in den wichtigsten eisenerzeugenden Ländern.

## I. Grossbritannien<sup>2)</sup>.

### a. Vorkommen.

Während fast jede Formation in Grossbritannien ihre Eisenerzvorkom- nisse aufzuweisen hat, so sind doch drei derselben von hervorragender- deutung: das Steinkohlengebirge, der Kohlenkalk und der Jura. In der Beschreibung werden wir die Vorkommnisse von Norden nach Süden gehend betrachten, und zwar dieselben in der Weise in Districte theilend, wie sie technisch ausgebeutet und verwerthet werden, ohne die politische Eintheilung des Landes zu binden<sup>3)</sup>.

#### 1. Kohlengebiet von Schottland.

Das Kohlengebiet von Schottland, welches sich vielfach durchbrochen tonischen Gesteinen quer durch das Land in einem breiten Streifen von Firth of Forth bis an die Westküste zieht, ist reich an thonigen Eisenerz- sideriten, namentlich aber an der Art, welche wir als Kohleneisen-

<sup>1)</sup> Berl., Handb. Bd. III, S. 80. — <sup>2)</sup> Indem wir diese im Original nicht enthaltene Tabelle aufstellen, ziehen wir in dieselbe alle bei der allgemeinen Beschreibung desselbst gegebenen Angaben über wichtigere Vorkommnisse. A. d. B. — Beschreibung der Eisenerzvorkommnisse Englands, nach dem geologischen Verordnet, findet man in einem Abdrucke eines von dem Bearbeiter gehaltenen Ver- handl. des naturhist. Vereins für Rheinl. u. Westph. Bd. 20, 1863). Auch vergl. man: Iron ores of Great Britain; Memoirs of the Geological Survey, 1856 etc.

stein oder Blackband bezeichnet haben. Derselbe wurde hier zuerst entdeckt oder vielmehr als Eisenstein erkannt im Jahre 1801 von dem vielfach um das britische Eisenhüttenwesen verdienten Mushet. Das erste Blackbandlager Schottlands wurde am Calder-Fluss aufgefunden, ein zweites am Clifton hill, und nun folgte schnell die Entdeckung von weiteren fünf Lagern<sup>1)</sup>. Aber seine allgemeine Anwendung fand der Blackband erst etwa um das Jahr 1830, seit welcher Zeit er wegen seiner Gutartigkeit die Benutzung der eigentlichen Sphärosiderite beinahe ganz verdrängt hat. Er kommt fast stets in zusammenhängenden Lagern vor, welche das charakteristische Kennzeichen aufweisen, dem er seinen Namen verdankt, nämlich eine durch abwechselnde Lagerung von Eisenstein und Kohle hervorgerufene Streifung. Die grösste Entwicklung erlangen die Blackbandlager in der Kohlenmulde von Lanark<sup>2)</sup> in der Nähe von Glasgow (Gartsherrie, Coat-bridge etc.). Sie gehören der oberen Abtheilung der Kohlenformation an, worin sie auf vier Hauptflötzen auftreten, während die unbedeutenderen Clay-band-Lager mit der unteren (Kohlenkalk-) Abtheilung verbunden sind. Sie werden meist durch unterirdischen Bau in ähnlicher Weise wie die Kohlen gewonnen.

## 2. Kohlengebiet von Northumberland und Durham (Newcastle und Sunderland).

Dies für die industrielle Entwicklung von England so wichtige Kohlenfeld ist beinahe leer von Eisensteinen. Nur an seinem Westrande (in der Nähe des Ausgehenden) in den liegendsten Theilen desselben befinden sich bauwürdige Lager, so bei Consett, Tow Law etc., welche indessen zum grössten Theil schon ausgebeutet worden sind, mehr nach Süden hin sich aber verschwächen und endlich auskeilen. Das liegendste Lager ist das bedeutendste, es variirt von 4 bis 6 Fuss in Mächtigkeit.

## 3. Kohlenkalkdistrict von Alston Moor.

Westlich von dem productiven Steinkohlengebirge der Grafschaften Northumberland und Durham erhebt sich ein rauhes Hochland, welches der Kohlenkalksteinformation angehört, seinen höchsten Punkt in dem Cross Fell hat und westlich durch das mit New red sandstone angefüllte Thal des Flusses Eden begrenzt wird. Es kommen hier Eisensteinablagerungen analog denen des eigentlichen Steinkohlengebirges vor, welche indessen trotz ihrer vorzüglichen Qualität nur kurze Zeit verwertet wurden. Wichtiger sind in diesem Gebiete die gangartigen Vorkommen, welche vorzüglich Brauneisenstein umschliessen. Die zahlreichen Bleierrgänge, welche eine meist ost-westliche Richtung haben, enthalten häufig diese Brauneisensteine. So tritt oberhalb Alston im Tyne-Thal ein 16 bis 20 Fuss mächtiger Gang auf, und bei Manor-house ein anderer von 12 Fuss

<sup>1)</sup> Vergl. Mushet, papers on iron and steel, S. 122 u. 127. — <sup>2)</sup> Man unter-  
scheidet die Mulden von Fife, Clackmannan, Lanark und Fife.

neuerer Zeit sind die Gänge bei Weardale, östlich vom Cross Fell von grosser Bedeutung geworden. Sie zeichnen sich durch Reichthum an Mangansuperoxyd aus. In diesem östlichen Theile, sowohl bei dem durch seinen Bleiglanzbergbau berühmten Allenheads, als besonders östlich bei dem bereits genannten Orte Weardale und bei Stanhope treten reichlich Spatheisensteingänge auf, die von gleichfalls spatheisensteinführenden Sprungklüften durchsetzt werden, so dass sie zum Theil einen stockförmigen Charakter annehmen. Diese in früheren Zeiten zur Verhüttung in Holzkohlenöfen ausgebeuteten Erze haben erst seit den letzten Jahren wieder Bedeutung gewonnen, hauptsächlich durch das Entstehen der Weardale Iron Company daraus erzeugte Spiegeleisen.

#### 4. Rotheisensteine von Cumberland und North-Lancashire.

Westlich vom Eden Flusse und südlich von Carlisle erhebt sich das Lake District wieder zu der schönsten Gegend Englands, dem sogenannten Seelande, welches im Inneren im Wesentlichen aus alten silurischen Schieferen besteht, während ein beinahe geschlossener Kranz von Kohlenkalk es umgibt. Dieser Kohlenkalk birgt eines der wichtigsten Eisensteinvorkommen von ganz England, den Rotheisenstein von Whitehaven und Ulverston.

Bei Whitehaven, dem nördlicheren der beiden genannten Punkte, kommt der Eisenstein als sehr reiner und meist dichter, strahliger Glaspf auf Lagerstätten vor, welche als unregelmässig begrenzte Lager bezeichnet werden müssen. Einige derselben erreichen 15 bis 30 Fuss Mächtigkeit, ja bei Big Rigg Moor fand man 60 Fuss. Unregelmässige und beinahe verticale Klüfte theilen den dichten Eisenstein in Abtheilungen. Einzelne Lagen von Schiefer (1 bis 8 Zoll stark) sind häufig unregelmässig in dem Eisenstein abgelagert. Selten finden sich zwei Lager übereinander. Zuweilen scheinen die Erze mehr Ausfüllungen von Gängen zu sein.

Der Eisenstein wird meist unterirdisch durch Pfeilerbau gewonnen, nur bei Todholes (in der Nähe von Cleator) durch Tagebau.

Das zweite circa  $1\frac{1}{2}$  deutsche Quadratmeilen umfassende wichtige Gebiet dieses Districts liegt nördlich von der Morecambe Bay und bildet die Südgrenze des Schiefergebirges, an welches sich hier zuweilen auch New-red-sandstone anlehnt. Der Kohlenkalk wird an der Küste häufig durch jüngere Ablagerungen bedeckt, die den Abbau der an mehreren Punkten hier gewonnenen Rotheisenerze oft sehr erschweren und gefährlich machen und schon häufig zu schrecklichen Unfällen Veranlassung gegeben haben, um so mehr, als viele alte, weder nach Plänen noch durch Ueberlieferung bekannte Baue in diesen Gegenden existiren. Das Erz kommt hier theils als derber Glaskopf (*blast ore*), theils als mulmiges und schuppiges Erz (*raddle*) vor. Es findet sich in Gestalten der verschiedensten Form und Natur, so bei Stainton, südlich von Dalton, gangartig von 20 bis 30 Fuss Mächtigkeit und einer bei

60 Fuss noch nicht erreichten unteren Grenze. Bei Lindale Moor füllt es eine grosse Mulde aus, deren Tiefe 120 Fuss, deren Breite aber oft ebenso viel erreicht. Dicht an der Grenze der silurischen Schiefer erscheint es bei Whinfield Farm und einigen anderen Orten. Nördlich von Dalton treten viele einzelne muldenförmige Vorkommnisse auf, welche oft 150 bis 180 Fuss Durchmesser bei 45 bis 60 Fuss Tiefe haben, und ähnlich ist das Vorkommen zwischen Dalton und der Westküste, wo die berühmte Park-mine ihre Anlagen hat und wo sich zwei ausgebildete, mit einander zusammenhängende Bassins zeigen, deren Durchmesser 400 bis 500 Fuss bei bisher unergründeter Tiefe beträgt.

##### 5. Lias-Erze von Nord-Yorkshire.

Wenden wir uns von dem beschriebenen Gebiete aus wieder ostwärts zur Mündung des Flusses Tees, so finden wir südlich von letzterem die Gesteine der Liasformation in einer steilen Wand sich erheben, den Nordrand der jurassischen Zone bildend, die sich von hier in grösserer oder geringerer Breite bis an die Südküste von England (Lyme Regis) zieht. Nachdem hier im Jahre 1847 von den Eisenhüttenbesitzern Bolkow und Vaughan zuerst Eisensteinblöcke aufgefunden und deren Schmelzwürdigkeit dargethan worden, wurde einige Jahre nachher ein 15 bis 17 Fuss mächtiges Lager davon anstehend entdeckt und meilenweit am Rande der Cleveland-hügel verfolgt. Die geologische Stellung desselben entspricht dem Marlstone (mittlerem Lias). Nur das unscheinbare Ansehen macht es erklärlich, wie solche Schätze so lange unbeachtet schlummern konnten.

Die Eisensteine sind von grünlich-weissem Ansehen, meist oolithischer Structur, enthalten im Wesentlichen kohlenaures Eisenoxydul und Kieselsäure, die zum Theil mit Eisenoxydul verbunden zu sein scheint. Die reinsten Sorten geben zwar bis zu 33 Proc., indessen scheint doch die Ausbeute selten mehr als 24 bis 25 Proc. zu betragen. Man unterscheidet drei Abtheilungen des schwach nach Süden einfallenden Flötzes, deren mittelste von 11 Fuss Mächtigkeit die beste, deren hangendste von 3 Fuss Mächtigkeit die schlechteste ist, da sie viel Schwefelkies enthält und daher auch angebaut wird.

Ihre grösste Entwicklung erreichen die Erze am Nordrande bei Eston, nach Süden zu verschwächen sie sich und keilen sich bis Thirsk gänzlich aus. Ein kolossaler Bergbau ist bei dem erwähnten Punkte eröffnet und es erstrecken sich längs des Bergabfalls weithin grossartige Anlagen, durch welche die geförderten Eisensteine zur Verladung oder zu den direct in der Ebene gelegenen Hochöfen geschafft werden.

Bei dem Suchen nach der südlichen Fortsetzung dieses Lagers ist man auf ein ähnliches Vorkommen in Nord-Lincolnshire gestossen, welches indessen wesentlich aus Brauneisenstein besteht und auch in geologischer Beziehung einem tieferen Niveau (dem unteren Lias) angehört. Ferner ist noch des höchst merkwürdigen Vorkommens eines magnetisenstein-

igen Erzes bei Rosedale zu erwähnen, über dessen Ausdehnung und naue geologische Stellung noch nicht hinlängliche Aufschlüsse vorhanden sind.

## 6. Steinkohlengebiet von Yorkshire und Derbyshire.

Das Kohlengebiet von Yorkshire kann hinsichtlich seines Eisensteinreichthums, welcher von wesentlichem Einfluss auf die örtliche Entwicklung der Hüttenindustrie geworden ist, in zwei Gebiete getheilt werden, einen nördlichen in der Gegend von Bradford und einen südlichen, der am besten bei Sheffield entwickelt ist.

In dem nördlichen Districte treten regelmässige Lager von Sphärosideriten in den liegenderen Schichten des productiven Kohlengebirges auf, von denen zwei besonders bauwürdig sind, deren jedes indessen wieder aus mehreren Lagen aneinandergereihter Concretionen besteht. Das Handere der beiden genannten Vorkommnisse (*White bed*) zeichnet sich durch hellgelbe, das Liegendere (*Black bed*) durch dunkle grauschwarze Farbe aus.

Der südliche District weist Sphärosiderite namentlich in der Gegend von Rotherham bis Barnsley auf, wo sie am Ausgehenden durch Reihen von Schächten (*bell pits*) ausgebeutet werden. Die wichtigsten dieser Vorkommnisse sind in einer Gebirgsmächtigkeit von 1000 Fuss zwischen zwei bedeutenden Kohlenlagern vertheilt, und es zeigen sich sechs von denen als bauwürdig, welche meist wiederum aus einzelnen Lagen aneinandergereihter Nieren bestehen. Die Eisensteinmächtigkeit wechselt zwischen  $6\frac{1}{2}$  bis 18 Zoll, während die Flötzdicke oft auf 16 Fuss und mehr steigt, so enthält z. B. das Joan-Flötz in 6 Fuss Gesamtmächtigkeit drei Eisensteinlagen von zusammen 12 bis 15 Zoll.

Die südliche Fortsetzung des Yorkshire-Kohlengebietes bildet ohne Unterbrechung das von Derbyshire, vom Thale des Don bis zum südlichen Ausgehenden zwischen Nottingham und Derby. Die Eisensteine finden sich hier spärlicher und ungleichförmiger vertheilt als in dem beschriebenen nördlichen Districte. 20 Flöze (*Rakes*) in 1600 Fuss Gebirgsmächtigkeit sind hier bekannt von zum Theil bedeutender Mächtigkeit. So enthält Black rake 5 Lagen bei  $4\frac{1}{2}$  Fuss Mächtigkeit, Cement rake 3 bei 9 Fuss Mächtigkeit. Nur die liegenderen, nämlich die unter dem zweiten Kohlenflöz befindlichen, werden allgemein benutzt. Eins der wichtigsten ist der Dog-tooth-Flötz mit  $8\frac{1}{2}$  Fuss mächtigen Eisensteinlagen, aber es wird noch übertroffen von dem Black-shale-Flötz im Süden des Districts, welches bei Chesterfield in zwei Abtheilungen von 15 und 21 Fuss Mächtigkeit auftritt und nicht weniger als 20 Lagen Eisenstein mit nur 12 Fuss productivem Schiefer enthält. Einige Eisensteinlager sind dadurch merkwürdig, dass in den Spalten der sie bildenden Nieren häufig krystallisirte Kalkblende vorkommt.

### 7. Kohlengebiete von Lancashire, Nord-Staffordshire und Nord-Wales.

Westlich von dem beschriebenen Kohlenfelde erheben sich die liegenden Schichten des Kohlenkalkes von Derbyshire als Sattel, welche neben Bleierzern auch Roth- und Brauneisensteine auf Gängen führen, und daran schliesst sich dann der Gegenflügel des ersteren, das durch Auflagerung neuerer Gebirgsarten in zwei Haupttheile getrennte Steinkohlengebiet von Lancashire (nördlich Manchester), und von Nord-Staffordshire (welches in drei Einzelmulden zerfällt). Ersteres, so wichtig es auch für die Entwicklung der Eisenindustrie ist, indem hier hauptsächlich die Verfeinerung des Eisens und seine Verarbeitung zu Maschinen zu Hause ist, theilt das Schicksal des Feldes von Northumberland, d. h. es ist fast leer von Eisensteinen. Die Felder des südlichen Theiles sind dagegen reich an Eisensteinen, die besonders in der bedeutendsten, dem sogenannten Thonwaaren-Gebiet (*Coal field of the Potteries*) schon seit alten Zeiten ausgebeutet wurden. Wir finden hier in dem hangendsten etwa 1000 Fuss starken Theile des Kohlengebirges nur ein 18 Zoll starkes Lager von Sphärosiderit, in dem folgenden 1000 bis 1400 Fuss mächtigen Theile dagegen 10 bis 12 bauwürdige Flötze davon, während die dritte und vierte zusammen 2200 bis 3200 Fuss mächtige Abtheilung fast ganz leer ist. Viele, besonders der hangenden Eisensteine bilden zusammenhängende Flötze und haben den Charakter der Blackbands. Von untergeordneter Bedeutung sind die beiden anderen Kohlenfelder, das von Wetley ohne erwähnenswerthe Eisensteinvorkommnisse und das von Cheadale mit einem noch nicht 2 Fuss mächtigen und mehreren noch unbedeutenderen Eisensteinflötzen.

Schreiten wir noch weiter westlich über Chester hinaus, so erhebt sich von Neuem das Kohlengebirge aus den jüngeren Bedeckungen, ehe die alten silurischen Schiefer von Nord-Wales auftreten. Dies ist das Kohlenfeld von Flintshire, ein schmaler Streif von der Mündung des Flusses Dee bis nach Ossvestry. Es besitzt zwar Flötze von Sphärosideriten, aber meist von sehr armer Beschaffenheit, so dass ihr durchschnittlicher Eisengehalt 25 Proc. nicht übersteigt. Auch die hier vorkommenden Kohleneisensteine sind geringer Qualität.

### 8. Kohlengebiete von Süd-Staffordshire und Shropshire.

Südlich von den Kohlengebieten von Derbyshire, Nord-Staffordshire und Flintshire vereinigen sich der bis dahin in zwei Streifen von Norden nach Süden herabziehenden New-red- und Permian-sandstone zu einer breiten Zone, welche sich, erst bei Worcester wieder schmaler werdend, bis an die Südküste bei Exmouth hinunterzieht. Aus diesem breiteren Theile erhebt sich an mehreren Stellen inselartig das Steinkohlengebirge, und er-



gt wegen seines Kohlenreichthums am Rande der älteren Schiefer in opshire und westlich von Birmingham in dem Kohlenfelde von Süd-staffordshire noch einmal eine grosse Bedeutung <sup>1)</sup>).

Das erstere der beiden Gebiete ist in seinem oberen Theile des Ganges von circa 230 Fuss Mächtigkeit sehr arm an Eisenstein, ebenso arm Kohle, dann aber folgen 9 bis 10 oft sehr reiche Lager von Sphäroeriten, meist von 2 bis 3 Fuss Mächtigkeit in etwa 300 Fuss starkem birge.

Die zweite der genannten Kohleninseln, das Gebiet von Süd-Staffordshire, enthält eine grosse Zahl sehr reicher Sphärosideritlager, aber es sind selbst nur auf einen Theil desselben, dessen Mittelpunkt Dudley ist, concentrirt, einen Theil von circa 50 englischen Quadratmeilen, der unter dem Namen „Schwarzes Land“ (*black country*) einen Weltruf hat. Man findet 15 Eisensteinlager von meist 6 bis 18 Zoll, doch zuweilen auf 7 ja 8 Fuss steigender Mächtigkeit. Hier wie überall in dem Kohlengebirge wird niemals die ganze Mächtigkeit durch eigentlichen Eisenstein ausgefüllt, sondern die Nieren liegen getrennt durch Schieferlagen in mehreren Schichten übereinander. Nach Norden hin nimmt die Mächtigkeit des genannten Steinkohlengebirges zu, und damit treten sowohl Kohlen- als Eisensteinflötze, von denen oft eins in mehrere durch taube Gesteine genannte übergeht, verhältnissmässig spärlicher auf; aber auch der absolute Reichthum daran vermindert sich. Wiederum ist der südlichste Theil wegen der vielfachen Störungen durch Eruptivgesteine und Sprünge arm an bauwürdigen Eisensteinen.

### 9. Juraeisensteine von Northampton.

Oestlich von Birmingham erlangt auch die Jurazone, die wir schon einmal in den Cleveland-Hügeln weiter nördlich kennen gelernt haben, die grösste Entwicklung. Hier liegt die Grafschaft Northampton. Die erste Auffindung der Eisensteine bei Eston gab vielfältige Anregung zu Untersuchungen der übrigen Theile der Jurazone, die an einigen Punkten nicht ohne Erfolg blieben. Bei Northampton wurde 1851 von Arbuthnot ein sehr quarzreiches Brauneis Erz entdeckt, welches in den untersten Schichten des Great oolite auftritt und einem ausgedehnten Bergbau, meist Tagebau, unterliegt. Wellingboro' ist der wichtigste Fundort. Es mag hier erwähnt werden, dass ganz analoge Erze bereits in der grossen Erstreckung sowohl nördlich von Northamptonshire in Lincolnshire, z. B. Peterborough <sup>2)</sup>, als südlich in Oxfordshire und noch weiter Wiltshire, bei Westbury in Coral rag aufgefunden worden sind.

---

<sup>1)</sup> Man vergl. den Steinkohlenbergbau v. Süd-Staffordshire, vom Bearb. in der Monograph. des Schles. Vereins für Berg- und Hütten-Wesen, Jahrg. 1862. — Man vergl. auch Nr. 5, Liaserze von Eston etc.

## 10. Steinkohlengebiete von Süd-Wales und Forest of Dean.

Die grosse und an Kohlen der verschiedensten Art so reiche Mulde von Süd-Wales sammt ihrer Fortsetzung nach Osten, dem kleinen Basin des Forest of Dean, ist reich an Eisenerzen.

Das Steinkohlengebiet von Süd-Wales lässt sich in eine obere und untere Schichtengruppe theilen, die beide von einander durch eine Schicht unter dem Namen Cockshute bekannter harter Quarzgesteine getrennt sind. Die liegendere Abtheilung ist die vorzugsweise an Eisensteinen (sowie an Kohlen) reiche <sup>1)</sup>, und zwar sind es hierin auch wieder die liegendsten Schichten, welche die grösste Ausbeute geben. Im Allgemeinen nimmt die Stärke der Eisensteinlager von Osten nach Westen ab, zugleich aber auch ihr Eisengehalt.

Die obere Schichtengruppe umschliesst nur 2 bauwürdige Flötze, die untere dagegen eine fast zahllose Menge, von denen indessen nur 13 bebaut werden. Bei dem bisher noch unvollständigen Aufschluss des Feldes in seiner ganzen Erstreckung, lässt sich die Identität der an verschiedenen Orten bebauten Flötze schwierig nachweisen. Einzelne Mineralvorkommnisse, z. B. Millerit, oder bestimmte Fossilien dienen zuweilen als charakteristische Merkmale.

Die beiden genannten Kohlenablagerungen ruhen auf Kohlenkalk, welcher an den Rändern der Mulden zu Tage ausgeht. In ihm kommen zum Theil sehr reiche Gänge von Roth- und Brauneisenstein vor, die indessen nur an wenigen Punkten des Gebietes von Süd-Wales benutzt werden, so bei Penttyrch im Taff Valley, bei Swansea (Mumbles), dagegen eine bedeutende Entwicklung in dem die Mulde des Forest of Dean rings umgebenden Kohlenkalke erreichen, wo Gänge des vorzüglichsten Brauneisensteins auftreten, aber auch solche mit Roth- und Spatheisenstein nicht fehlen. Erwähnenswerth ist noch ein bei Whitchurch in den liegendsten Schichten des Kohlenkalks auftretendes, bergmännisch bebautes Lager enkrinitischer Rotheisensteine und schliesslich ist noch einiger Vorkommnisse von Brauneisenstein in den der Permischen Formation angehörigen Gesteinen südlich der Kohlenmulde von Süd-Wales bei Llanharran (in Glamorganshire) zu gedenken.

## 11. Die Eisensteine der devonischen Schiefer.

Die südwestlichste Halbinsel Englands ist grossentheils von Thonschiefern der devonischen Formation gebildet, welche sammt den sie durchsetzenden Graniten zahlreiche metallführende Gänge umschliessen. Während die wichtigsten in diesen Gängen auftretenden Erze zwar Kupfer und Zinnerze sind, fehlt es doch auch nicht an Eisenerzen von Bedeutung.

<sup>1)</sup> Vergl. Zeitschr. der deutschen geol. Gesellsch. 1861. S. 12.





Unter ihnen nehmen die der Brendon-Hills die erste Stelle ein. Dieser Gangzug gehört der Grafschaft Somersetshire an und zieht sich gegen zwei Meilen längs der Küste des Bristol-Canals hin, dem Streichen der Gebirgsschichten ungefähr folgend. Aufgeschlossen ist er namentlich zwischen Raleigh's Cross, südlich von Watchet bis nach Eisen-Hill <sup>1)</sup>).

Weiter nach Westen tritt er nach einiger Unterbrechung von Neuem auf und wird namentlich bei Simonsbath in den Exmoorhügeln, die sich nach Devonshire hinüber erstrecken, gewonnen. Die einzelnen Gänge wechseln ungemein in Bezug auf Mächtigkeit (bei Raleigh's Cross z. B. zwischen 3 und 26 Fuss) und Reichhaltigkeit, indem Quarz bald mehr, bald weniger häufig auftritt. Das Ausgehende enthält meist Brauneisenstein, während der Spatheisenstein bis zu einer noch nicht ergründeten Tiefe (bei Raleigh's Cross über 240 Fuss) niedersetzt.

Das Gebiet der devonischen Schiefer im südlichen Devonshire und Cornwall besitzt gleichfalls einige nicht unbedeutende Gänge, auf welchen Brauneisenstein vorherrscht, so bei Dartmoor, Lostwithiel und St. Just; Magneteisenstein findet sich bei Penryn.

## 12. Erze des südöstlichen England.

Von weit geringerer Bedeutung als alle bisher beschriebenen Vorkommnisse sind die der Kreide und Tertiärformation des südöstlichen Englands angehörigen Eisensteine.

Erstere erlangen Bedeutung in der Grafschaft Wiltshire, wo sie im unteren Greensand theils als Knollen und Nieren zusammenhängende Lager bilden, theils in netzartigen Gängen die sandigen Gesteine durchziehen, oder in denselben als Körner vertheilt sind. Sie sind als sehr kieselsäurehaltige Brauneisensteine zu bezeichnen. Auch bei Hastings und auf der Insel Wight kommen in der Kreide Eisenerze vor, die aber zu den thonigen Sphärosideriten gehören. Ihre Gewinnung beschränkt sich auf die Mengen, welche durch das Meer aus den Klippen ausgewaschen und gewissermaßen einer natürlichen Aufbereitung unterworfen werden. Die Tertiärformation Englands und in ihr die Schichten des Mittel-Eocäns enthalten häufig nierenförmige Sphärosiderite, die indessen meist nur da benutzt werden, wo das Meer an den Küsten ihre Gewinnung unterstützt.

Zur besseren Uebersicht über die beschriebenen zwölf Gruppen von Eisenerzen in England und Schottland folgt anliegend (Taf. I.) eine kleine Karte. Bei ihrem geringen Maassstabe möge man keine bis ins Einzelne gehende Genauigkeit erwarten, da diese nur soweit angestrebt wurde, als dadurch die Deutlichkeit nicht litt. Uebrigens dürfte dies wohl der erste Versuch einer Kartirung der Eisenvorkommnisse sein. Die beigefügte Zeichenerklärung macht eine weitere Erklärung unnöthig.

<sup>1)</sup> Ein Name, der, wie auch aufgefundenen alte Werkzeuge, nachweist, dass hier in älterer Zeit deutsche Bergleute thätig waren.

### b. Analysen der britischen Eisenerze.

Die erste Weltausstellung zu London im Jahre 1851 enthielt eine sehr grosse und ebenso interessante Sammlung von britischen Eisenerzen, welche mit grossem Fleisse und manchen Kosten von S. H. Blackwell zu Dudley gesammelt worden waren und später dem geologischen Museum geschenkt wurden. Blackwell erbot sich, dem Verfasser dieses Werkes die Summe von 500 Pfund Sterling zu Gebote zu stellen zur Bestreitung der Kosten, welche die Analyse der wichtigsten dieser Erze veranlassen würde. Das Anerbieten ward angenommen und zur Hülfe bei der Ausführung des Unternehmens wurden zwei erfahrene und zuverlässige Analytiker, Allan B. Dick aus Edinburgh und John Spiller aus London engagirt. Auch Edward Riley wurde gewonnen, verliess indessen bald darauf diesen Posten, da er als Chemiker bei den Dowlais-Eisenwerken angestellt wurde. Die Arbeit nahm zwei bis drei Jahr in Anspruch, worauf noch einige Ergänzungsanalysen in des Verfassers Laboratorium von Charles Tookey, gleichfalls einem sehr erfahrenen Chemiker, angestellt wurden, so dass die erhaltenen Resultate ganz zuverlässig sind. Da die erwähnten 500 Pfund Sterling nicht ausreichten, so gaben sowohl die Regierung als der Verfasser selbst noch weitere Zuschüsse. Die Auswahl und das Probenehmen der zu analysirenden Stücke wurde von Kenyon Blackwell, dem Bruder des Geschenkgebers, vorgenommen. Kam das Erz auf benachbarten Lagern vor, welche zusammen abgebaut wurden und zur Förderung gelangten, so wurde die Probe aus gleichen Gewichtstheilen jedes einzelnen zusammengesetzt.

Uebrigens wurden einige der nachstehend mitgetheilten Analysen auch auf Verlangen und Kosten anderer Privatpersonen in des Verfassers Laboratorium gleichfalls von Tookey ausgeführt, und eine Reihe von Analysen der Dowlais-Eisenerze angestellt von Riley, von den Besitzern der dortigen Eisenwerke mitgetheilt, einige auch von E. Rogers zu Abercarn in Monmouthshire. Schliesslich sind noch andere Analysen aus veröffentlichten Werken extrahirt worden, besonders aus dem werthvollen Blaubuche über Versuche mit Gusseisen, welches dem Haus der Gemeinen am 30. Juli 1858 überreicht wurde. Diese letzteren sind im Arsenal zu Woolwich unter Leitung von Abel angestellt. Analytiker oder Autor sind bei den hier mitgetheilten Analysen stets angegeben, und es mag nur bemerkt werden, dass die Anfangsbuchstaben über den Columnen folgende Bedeutung haben: A. D., Allan Dick; J. S., John Spiller; E. R., Edward Riley; C. T., Charles Tookey. Alle mit diesen Anfangsbuchstaben bezeichneten Analysen sind im metallurgischen Laboratorium der königl. Bergschule <sup>1)</sup> zu London (Jermynstreet) angestellt worden. Wo diese Initialen fehlen, wird man den Namen des Analytikers unter der bezüglichen beschreibenden Note finden. Eine bedeutende Zahl dieser Ana-

---

An der bekanntlich der Verfasser Professor der Metallurgie ist.

lysen ist bereits in dem auf Kosten der Regierung veröffentlichten Werke „Die Eisenerze von Grossbritannien“ (wovon fünf Theile erschienen sind) mitgetheilt worden.

Bei allen Analysen, welche von Dick herrühren, wurde das Erz nach dem Trocknen bei 100° C. gewogen, so dass in den mit A. D. bezeichneten Columnen nur das chemisch gebundene Wasser gefunden wird. Bei fast allen von Spiller angestellten Analysen wurde das Erz ohne vorläufiges Trocknen gewogen, so dass in den mit J. S. bezeichneten Columnen sowohl hygroskopisches als chemisch gebundenes Wasser gefunden wird. Wenn die Zahl in der Linie für Wasser eine Klammer zeigt, welche hygroskopisches und chemisch gebundenes Wasser zusammenfasst, so zeigt das an, dass das Erz ohne vorheriges Trocknen analysirt, das Wasser aber in den beiden Zuständen nicht gesondert bestimmt wurde. In einigen Analysen erscheint die Menge des chemisch gebundenen Wassers sehr klein im Vergleich zu der in dem Erze vorhandenen Thonmenge, so z. B. bei Nr. 62 und 63 unter den Sphärosideriten der Kohlenformation.

Bei den von Dick angestellten Analysen wurde das Alkali nicht besonders in dem Theil des Erzes bestimmt, welcher sich in Chlorwasserstoffsäure löste; und wenn daher Alkali in der Analyse auftritt, so findet man es unter dem geglühten unlöslichen Rückstande.

Die Menge der löslichen Bestandtheile darf nicht als genau begränzt angesehen werden, denn sie ist, wie überall, so auch hier abhängig von der Stärke der Säure, der Zeit der Einwirkung derselben und anderen Umständen. Trotzdem schien es in vielen Fällen zweckmässig, die Zusammensetzung der löslichen und unlöslichen Bestandtheile getrennt anzugeben, da Eisenerze jetzt häufig auf nassem Wege analysirt werden, und es dann wichtig ist, zu wissen, wie viel Eisen ungelöst zurückbleibt. Es ist ferner wünschenswerth, damit bekannt zu sein, wie viel lösliche Kieselsäure vorhanden ist. Schliesslich wird auch diese Art, die analytischen Resultate so wie sie erhalten wurden, gesondert mitzutheilen, nicht ohne allgemeines wissenschaftliches Interesse sein. So findet sich stets in dem geglühten unlöslichen Rückstande der Sphärosiderite Alkali, und zwar im Allgemeinen in verhältnissmässig grösserer Menge, als im löslichen Theile. Es wurde besondere Aufmerksamkeit auf diesen Punkt gewendet, und das Resultat durch sorgfältige Wiederholungen als sicher festgestellt. Es hat der Rückstand bei der genannten Art von Erzen meistens die Zusammensetzung des feuerfesten Thons.

Es darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass ein Negationsstrich in diesen Analysen nicht nothwendig die Abwesenheit einer Substanz anzeigt. So fand sich z. B. häufig eine Spur von Eisenoxyd in den Sphärosideriten, aber es schien überflüssig, dessen Menge zu bestimmen, falls sie nicht ein gewisses deutliches Maass überschritt.

Wo die Analysen des löslichen und des unlöslichen Theils gesondert mitgetheilt werden, bedeutet die in ersterem enthaltene Kieselsäure stets lösliche, die in letzterem enthaltene dagegen unlösliche Kieselsäure.

Tabelle II. Rotheisenstein.

E. R.	A. D. 1.	A. D. 2.	2 a.	A. D. 3.	J. S. 4.	4 a.	5.	
Eisenoxyd . . . . .	62,20	95,16	90,36	98,71	86,50	94,23	66,55	
Eisenoxydul . . . . .	16,20	—	—	—	—	—	1,13	
Manganoxydul . . . . .	0,14	0,24	0,10	Spur	0,21	0,23	1,13	
Thonerde . . . . .	2,28	—	0,37	—	—	0,51	1,75	
Kalk . . . . .	2,34	0,07	0,71	Spur	2,77	0,03	8,55	
Magnesia . . . . .	0,37	—	0,06	—	1,46	Spur	1,12	
Kieselsäure . . . . .	0,24	—	—	—	—	—	0,19	
Phosphorsäure . . . . .	0,10	—	—	—	—	—	0,07	
Zweifach Schwefeleisen . . . . .	0,07	—	—	—	—	—	0,31	
Wasser   hygroscopisches . . . . .	0,28	Spur	Spur	Spur	2,96	ger. Spur	5,73	
Wasser   hydratisches . . . . .	0,34	—	—	—	0,11	0,09	1,02	
Geglühter unlös. Rückstand . . . . .	16,26	—	0,06	—	—	0,24	1,31	
	100,82	—	—	—	—	—	2,12	
		—	—	—	—	—	0,38	
		—	—	—	—	0,17	10,36	
		5,68	8,54	1,00	6,55	5,18	101,72	
	101,15	100,20	99,71	100,56	100,88	99,88		
Geglühter unlös. Rückstand:								
Kieselsäure . . . . .	9,42	5,66	7,05	Der un- lös. Rück- stand be- steht in	6,18	4,90	Der unlös. Rückstand besteht in	8,59
Thonerde . . . . .	1,53	0,06 <sup>1</sup>	1,06	Kieselsäure	0,30 <sup>1</sup>	0,12	Kieselsäure	1,04
Eisenoxydul . . . . .	1,12	—	0,19	—	—	—	—	—
Kalk . . . . .	3,18	—	Spur	—	—	Spuren	mit einer sehr klei- nen Menge	0,85
Magnesia . . . . .	1,45	—	—	—	—	—	Thonerde.	0,27
Kali . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	0,23
Natron . . . . .	0,10	—	—	—	—	—	—	0,08
	16,80	5,72	9,30	—	6,48	5,02	—	11,06
Eisen, Gesamttgehalt . . . . .	57,01	86,80	83,25	60,10	60,55	65,98	63,66	47,47

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

57,01

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

86,80

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

83,25

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

60,10

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

60,55

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

65,98

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

63,66

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

47,47

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

2,12

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,38

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

10,36

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

101,72

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

8,59

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

1,04

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

—

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,85

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,27

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,23

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,08

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

11,06

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

47,47

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

2,12

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,38

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

10,36

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

101,72

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

8,59

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

1,04

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

—

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,85

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,27

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,23

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,08

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

11,06

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

47,47

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

2,12

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,38

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

10,36

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

101,72

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

8,59

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

1,04

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

—

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,85

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,27

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,23

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,08

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

11,06

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

47,47

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

2,12

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,38

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

10,36

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

101,72

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

8,59

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

1,04

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

—

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,85

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,27

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,23

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,08

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

11,06

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

47,47

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

2,12

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,38

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

10,36

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

101,72

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

8,59

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

1,04

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

—

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,85

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,27

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,23

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,08

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

11,06

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

47,47

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

2,12

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,38

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

10,36

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

101,72

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

8,59

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

1,04

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

—

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,85

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,27

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,23

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,08

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

11,06

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

47,47

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

2,12

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,38

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

10,36

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

101,72

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

8,59

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

1,04

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

—

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,85

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,27

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,23

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,08

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

11,06

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

47,47

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

2,12

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,38

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

10,36

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

101,72

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

8,59

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

1,04

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

—

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,85

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,27

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,23

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,08

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

11,06

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

47,47

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

2,12

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,38

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

10,36

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

101,72

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

8,59

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

1,04

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

—

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,85

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,27

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,23

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,08

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

11,06

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

47,47

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

2,12

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,38

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

10,36

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

101,72

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

8,59

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

1,04

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

—

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,85

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,27

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,23

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,08

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

11,06

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

47,47

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

2,12

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,38

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

10,36

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

101,72

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

8,59

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

1,04

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

—

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,85

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,27

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,23

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,08

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

11,06

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

47,47

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

2,12

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,38

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

10,36

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

101,72

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

8,59

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

1,04

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

—

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,85

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,27

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,23

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,08

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

11,06

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

47,47

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

2,12

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,38

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

10,36

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

101,72

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

8,59

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

1,04

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

—

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,85

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,27

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,23

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,08

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

11,06

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

47,47

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

2,12

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,38

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

10,36

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

101,72

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

8,59

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

1,04

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

—

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,85

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,27

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,23

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,08

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

11,06

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

47,47

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

2,12

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,38

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

10,36

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

101,72

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

8,59

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

1,04

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

—

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,85

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,27

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,23

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,08

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

11,06

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

47,47

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

2,12

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,38

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

10,36

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

101,72

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

8,59

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

1,04

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

—

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,85

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,27

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,23

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,08

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

11,06

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

47,47

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

2,12

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,38

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

10,36

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

101,72

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

8,59

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

1,04

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

—

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,85

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,27

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,23

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,08

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

11,06

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

47,47

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

2,12

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,38

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

10,36

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

101,72

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

8,59

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

1,04

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

—

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,85

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,27

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,23

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,08

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

11,06

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

47,47

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

2,12

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,38

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

10,36

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

101,72

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

8,59

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

1,04

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

—

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,85

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,27

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,23

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,08

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

11,06

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

47,47

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

2,12

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,38

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

10,36

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

101,72

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

8,59

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

1,04

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

—

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,85

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,27

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,23

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,08

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

11,06

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

47,47

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

2,12

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,38

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

10,36

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

101,72

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

8,59

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

1,04

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

—

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,85

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,27

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,23

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,08

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

11,06

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

47,47

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

2,12

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,38

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

10,36

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

101,72

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

8,59

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

1,04

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

—

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,85

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,27

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,23

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,08

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

11,06

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

47,47

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

2,12

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,38

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

10,36

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

101,72

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

8,59

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

1,04

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

—

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,85

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,27

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,23

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,08

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

11,06

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

47,47

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

2,12

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,38

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

10,36

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

101,72

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

8,59

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

1,04

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

—

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,85

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,27

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,23

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,08

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

11,06

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

47,47

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

2,12

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,38

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

10,36

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

101,72

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

8,59

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

1,04

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

—

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,85

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,27

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,23

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,08

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

11,06

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

47,47

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

2,12

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,38

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

10,36

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

101,72

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

8,59

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

1,04

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

—

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,85

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,27

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,23

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,08

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

11,06

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

47,47

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

2,12

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

0,38

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

10,36

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

101,72

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

8,59

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

1,04

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

—

Eisen, Gesamttgehalt . . . . .

a. Berechn.

b. Berechnet als MnO.

c. Mit Spuren Eisen.



	A. D. 1.	A. D. 2.	A. D. 3.	A. D. 4.	A. D. 5.	E. R. (D.) 6.	E. R. (D.) 7.	A. D. 8.	C. T. 9 a.	9 b.
Eisenoxyd . . . . .	52,63	90,05	32,76	89,76	48,98	59,05	51,37	89,34	35,91	27,93
Eisenoxydul . . . . .	—	—	—	—	0,24	—	—	—	6,57	5,08
Manganoxydul . . . . .	0,81	0,08	Spuren	0,04	0,16	0,09 <sup>2</sup>	0,43 <sup>2</sup>	0,33	0,05	Spuren
Thonerde . . . . .	—	Spur	0,05	0,63	0,12	Spur	4,01	0,33	27,95	34,57
Kalk . . . . .	14,61	0,06	0,25	0,49	14,07	0,25	0,52	0,33	0,60	0,91
Magnesia . . . . .	5,79	0,20	0,25	0,40	10,21	0,28	0,17	0,20	0,62	—
Kali . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	0,49	—
Kieselsäure . . . . .	Spur	—	0,07	—	—	34,40	36,03	—	9,75	9,8 <sup>1</sup>
Kohlensäure . . . . .	18,14	—	—	—	20,75	—	—	—	—	—
Phosphorsäure . . . . .	0,32	0,09	0,09	0,13	0,06	0,14	0,49	0,13	keine	Spuren
Schwefelsäure . . . . .	0,28	Spur	Spuren	Spuren	Spuren	—	—	Spur	—	—
Zweifach-Schwefelisen . . . . .	—	—	—	—	—	0,09	0,03 <sup>2</sup>	Spur	—	—
Wasser { hygroskopisches . . . . .	—	—	—	—	—	0,24	0,80	8,63	18,60	19,36
Wasser { hydratisches . . . . .	4,75	9,22	3,55	7,05	5,18	6,14	5,80	—	—	—
Organische Substanz . . . . .	1,30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Gegluhtr unlösl. Rückstand . . . . .	0,04	1,07	63,38	2,57	0,86	—	0,05 <sup>4</sup>	1,70	—	—
Titansäure . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,51
98,78	100,77	100,40	101,07	101,83	100,68	101,19	100,20	101,12	101,85	—
Gegluhtr unlösl. Rückstand:										
Kieselsäure . . . . .	—	0,92	63,45	2,14	0,79	—	—	1,42	Uel. Rückstand	—
Thonerde . . . . .	—	0,11 <sup>1</sup>	Spuren	0,35	0,05	—	—	0,19	wurde nicht ge-	—
Eisenoxyd . . . . .	—	—	—	0,04	0,01	—	—	0,05	tesent analysirt,	—
Kalk . . . . .	—	—	—	0,02	—	—	—	—	da das Erz mit	—
									kohlens. Alka-	—
									lien geschmol-	—
									zen worden war.	—
Eisen, Gesamtmenge . . . . .	36,98	63,04	22,93	62,86	34,46	41,34	36,31	62,60	30,25	23,50
<sup>1</sup> Mit einer Spur Eisen. <sup>2</sup> Berechnet als MnO <sub>2</sub> . <sup>3</sup> Schwefel. <sup>4</sup> Kupfer.										

Tabelle IV. Brauneisenstein, hauptsächlich Jurassischer.

	J. S.		E. R. 2.	E. R. 3.		A. D. 4.	5.
	a.	b.		a.	b.		
Eisenoxyd . . . . .	52,20	51,93	34,41	50,31	50,48	74,12	76,00
Eisenoxydul . . . . .	Spur		Spur	Spur		—	Spur
Manganoxydul . . . . .	0,51		0,27	0,51	0,45	0,37	0,40
Thonerde . . . . .	7,13		6,19	7,25		1,55	2,30
Kalk . . . . .	7,13	7,39	25,68	11,76	11,87	0,76	0,41 <sup>3)</sup>
Magnesia . . . . .	0,57	0,54	0,85	0,62	0,60	0,18	0,11 <sup>3)</sup>
Kali . . . . .	—	—	—	—	—	—	—
Kieselsäure . . . . .	1,60	1,77	0,89	0,22	0,35	0,43	—
Kohlensäure . . . . .	4,92		18,45	7,98	7,80	0,57	—
Phosphorsäure . . . . .	1,26		0,07	1,28		3,17	1,03
Schwefelsäure . . . . .	—		0,30	0,17		Spur	—
Zweifach-Schwefelisen . . . . .	0,03		—	0,17		0,06	—
Wasser / hygroscopisches . . . . .	—	11,28	6,97	—	11,07	—	1,80
Wasser / hydratisches . . . . .	11,37		—	11,00		—	12,40
Organische Substanz . . . . .	—	13,59	5,82	—	9,34	Spur	—
Geglühter unlöslicher Rückstand	13,56			9,33		7,15	5,33
	100,27		101,37	100,43		100,45	99,78
<b>Geglühter unlöslicher Rückstand:</b>							
Kieselsäure . . . . .	11,56		5,80	8,58	8,54	5,60	Unlöslicher Rück-
Thonerde . . . . .	0,26		0,21	0,27	0,35	1,36	stand bestand fast
Eisenoxyd . . . . .	0,68		—	0,32	0,26	0,20	nur aus Kieselsäure
Kalk . . . . .	0,33		0,04	0,16	0,11	—	mit einer Spur
Magnesia . . . . .	0,11		0,02	Spur		Spur	Glimmer.
Kali . . . . .	—		—	0,11 <sup>1)</sup>		—	
	12,92		6,07	9,34		nicht bestimmt	
Eisen, Gesamtmenge . . . . .	37,00		24,09	35,37		7,16	63,90
						52,05	

<sup>1)</sup> Mit einer Spur Natrium.<sup>2)</sup> Berechnet als kohlensaure Salze.

	6.	A. D. 7.	A. D. 8.	A. D. 9.	C. T. 10.	C. T. 11.	C. T. 12.	E. R. (D.) <sup>1</sup> 13.
Eisenoxyd . . . . .	56,20	—	38,04	3,19	44,67	58,10	55,21	53,43
Eisenoxydul . . . . .	Spur	33,29	10,54	12,34	0,86	—	—	—
Manganoxydul . . . . .	0,20	1,11	0,69	Spur	0,41	0,88 <sup>5</sup>	0,95 <sup>5</sup>	1,60 <sup>5</sup>
Thonerde . . . . .	2,43	4,62	12,35	3,36	7,85	3,00	2,75	4,19
Kalk . . . . .	0,49 <sup>1,2</sup>	0,50	Spur	34,82	9,29	4,15	0,45	0,84
Magnesia . . . . .	0,17	7,96	4,13	1,67	0,66	0,96	1,15	0,72
Kali . . . . .	—	—	—	0,18	—	—	—	—
Kieselsäure . . . . .	—	1,99	1,96	2,13	0,48	—	—	24,81
Kohlensäure . . . . .	—	24,79	0,16	31,92	6,11	1,08	—	Spur
Phosphorsäure . . . . .	0,84	0,22	0,26	0,26	0,55	1,40	0,42	0,87
Schwefelsäure . . . . .	—	Spur	Spur	0,10	—	—	0,16	—
Zweifach-Schwefelisen . . . . .	—	0,13	0,13	0,06	Spur <sup>3</sup>	—	—	Spur <sup>3</sup>
Wasser { hygroskopisches . . . . .	1,16	—	—	—	16,31	16,46	13,11	13,61
{ hydratisches . . . . .	9,74	0,54	6,92	1,76	—	—	—	—
Organische Substanz . . . . .	—	0,08	0,19	Spur	—	—	—	—
Geflühter unlöslicher Rückstand . . . . .	29,07	24,09	24,61	7,36	13,10	13,75	25,15	—
100,30	99,32	99,98	99,15	100,32	99,78	99,35	100,07	—
Geflühter unlöslicher Rückstand:								
Kieselsäure . . . . .	Der unlösliche Rückstand be-	17,50	21,28	6,18	11,86	11,70	19,65	1,42
Thonerde . . . . .	stand aus Kieselsäure mit	3,27	2,67	0,61	1,25 <sup>4</sup>	1,95 <sup>6</sup>	4,95 <sup>4</sup>	0,19
Eisenoxyd . . . . .	etwas (flümmen.	3,31	—	0,18	—	Von den 11,70 Kieselsäure waren 7,45 in chemischer Verbindung, 4,25 als Sand vorhanden.	—	0,05
Kalk . . . . .		Spur	Spur	0,05	Spur	—	0,25	—
Magnesia . . . . .		0,81	0,22	0,04	—	—	Spur	—
Kali . . . . .		0,20	0,38	—	—	—	—	—
25,09	25,09	24,55	7,06	13,11	13,11	13,65	24,85	1,86
Eisen, Gesamtmenge . . . . .	39,34	28,28	34,83	11,98	31,94	40,67	38,65	37,44

<sup>1</sup> E. R. (D.) bedeutet, dass die Analyse von Riley zu Dowlais gemacht worden ist. <sup>2</sup> Berechnet als kohlensaure Salze. <sup>3</sup> Schwefel.  
<sup>4</sup> Mit Spuren Eisen. <sup>5</sup> Berechnet als MnO<sub>2</sub>. <sup>6</sup> Mit Spuren Eisen und Kalk.

## Die Eisenerze.

	J. S.		A. D.	C. T.	C. T.	J. S.	J. S.
	a.	b.					
Eisenoxydul . . . . .	10,77		49,47	49,77	—	43,84	17,91
Eisenoxyd . . . . .	49,50		—	0,81	71,11	0,81	—
Manganoxydul . . . . .	3,06	2,90	2,42	1,93	6,60 <sup>2</sup>	12,64	7,64
Thonerde . . . . .	0,43		Spur	—	0,40	—	—
Kalk . . . . .	5,68	5,66	3,47	3,96	0,56	0,28	24,80
Magnesia . . . . .	1,20	1,42	3,15	2,83	1,90	3,63	6,17
Kali . . . . .	—		—	—	—	—	—
Kieselsäure . . . . .	0,29		1,20	—	—	—	—
Kohlensäure . . . . .	14,49	14,70	37,71	37,20	0,13	38,86	41,75
Phosphorsäure . . . . .	0,01		Spur	Spur	0,22	—	Spur
Schwefelsäure . . . . .	Spur		Spur	—	—	—	—
Zweifach-Schwefelisen . . . . .	0,03		0,08	0,04 <sup>1</sup>	—	—	0,11
Wasser { hygroskopisches . . . . .	1,81		—	0,30	12,40	0,18	0,38
{ hydratisches . . . . .	6,63	8,40	—	—	—	—	—
Organische Substanz . . . . .	Spur		Spur	—	—	—	—
Gegläuteter unlöslicher Rückstand . . . . .	6,90		3,77	3,12	6,32	0,08	0,47
	100,80		101,27	99,96	99,64	100,32	98,23
Gegläuteter unlöslicher Rückstand:							
Kieselsäure . . . . .	6,35		3,73	Unlöslicher Rück-	4,09	0,0695	0,40
Thonerde . . . . .	0,41		0,06	stand, nicht analysirt, befindet fast	—	0,0087	—
Eisenoxyd . . . . .	0,07		—	ganz aus Quarz mit	1,97	0,0020	0,07 <sup>3</sup>
Kalk . . . . .	0,01		—	geringen Mengen	—	0,0004	Spur
Magnesia . . . . .	0,01		—	Fluorspath.	—	Spur	—
Kali . . . . .	0,05		—	—	—	—	—
	6,90		3,79	—	6,06	0,0816	0,47
Eisen, Gesamtmenge . . . . .	43,02		38,66	38,86	49,78	34,67	13,94

<sup>1</sup> Berechnet als MnO<sup>2</sup> Schwefel.

Tabelle VI. Analysenresultate aus der Eisenindustrie.

	Yorkshire.						Derbyshire.			
	J. S. 1.	J. S. 2.	2 a.	J. S. 3.	J. S. 4.	J. S. 5.	J. S. 6.	J. S. 7.	J. S. 8.	J. S. 9.
Eisenoxydul . . . . .	35,38	36,14	47,13	41,77	39,38	39,87	33,72	37,99	35,74	33,56
Eisenoxyd . . . . .	1,20	0,61	—	1,96	1,24	0,53	—	1,04	1,26	1,68
Manganoxydul . . . . .	0,94	1,38	2,20	1,13	0,95	1,38	1,01	1,51	1,23	0,96
Thonerde . . . . .	0,80	0,52	—	0,58	0,52	0,74	0,67	0,41	0,47	0,73
Kalk . . . . .	2,78	2,70	2,58	2,55	2,26	2,12	3,99	4,53	2,94	3,92
Magnesia . . . . .	2,22	2,05	1,12	3,71	3,72	2,64	5,43	3,30	2,70	2,81
Kohlensäure . . . . .	25,41	26,57	32,55	31,39	29,38	28,47	28,64	29,92	26,74	25,63
Phosphorsäure . . . . .	0,48	0,34	0,96	0,75	0,47	0,69	0,41	0,80	0,68	0,79
Schwefelsäure . . . . .	Spur	Spur	—	Spur	—	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Zweifach-Schwefeleisen . . . . .	0,18	0,10	Spur	Spur	Spur	0,05	0,13	0,06	0,05	0,26
Wasser (hygroscopisches . . . . .	0,74	0,61	0,25	0,55	0,68	0,59	0,57	0,74	0,68	0,74
Wasser (hydratisches . . . . .	1,11	1,16	1,75	1,15	1,41	1,21	0,87	1,47	1,49	1,51
Organische Substanz . . . . .	0,23	2,40	0,30	0,86	0,54	0,83	0,36	1,42	0,76	1,57
Gegläuter unlöslicher Rückstand . . . . .	28,00	26,27	11,30	14,16	19,35	20,30	23,55	16,35	24,83	26,46
Gegläuter unlöslicher Rückstand:	99,47	99,85	100,14	100,56	100,90	99,42	99,35	99,54	99,55	99,70
Kieselsäure . . . . .	19,13	17,37	—	8,93	12,16	13,50	16,02	10,04	16,07	17,13
Thonerde . . . . .	6,83	6,22	—	4,21	5,60	5,39	5,74	5,16	6,62	7,76
Eisenoxyd . . . . .	0,57	0,84	—	0,43	0,45	0,77	0,79	0,45	0,92	0,50
Kalk . . . . .	0,11	Spur	—	Spur	Spur	Spur	Spur	0,06	0,07	0,15
Magnesia . . . . .	0,07	0,12	—	0,14	0,17	0,13	0,06	0,07	0,26	0,25
Kali . . . . .	0,78	0,65	—	0,43	0,37	0,18	0,47	0,55	0,66	0,74
Eisen, Gesamtmenge . . . . .	27,49	25,20	—	14,14	18,75	19,97	23,08	16,33	24,60	26,53
	28,76	29,12	36,70	34,16	31,82	31,92	26,79	30,60	29,32	27,61

Tabelle VI. Sphärosiderit aus der Steinkohlenformation (Fortsetzung).

	Derbyshire (Fortsetzung).					South Staffordshire.				
	J. S. 10.	J. S. 11.	J. S. 12.	J. S. 13.	J. S. 14.	J. S. 15.	A. D. 16.	A. D. 17.	A. D. 18.	18 a.
Eisenoxydul. . . . .	38,97	28,27	40,01	33,31	39,55	43,81	46,35	37,69	54,12	50,40
Eisenoxyd . . . . .	0,88	1,01	1,60	1,47	2,71	—	—	—	—	—
Manganoxydul . . . . .	1,09	1,02	1,26	2,18	1,50	0,98	0,56	0,61	2,05	0,75
Thonerde . . . . .	0,38	0,33	0,58	0,95	1,14	1,05	0,61	8,24	0,78	—
Kalk . . . . .	1,58	13,94	2,78	2,32	3,32	1,52	2,60	2,72	2,21	1,70
Magnesia . . . . .	4,62	9,18	2,88	2,44	2,85	1,15	1,22	2,60	0,62	1,19
Kali . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	0,43	Spur	—
Kieselsäure . . . . .	—	—	—	—	—	0,46	0,67	18,11	2,11	—
Kohlensäure . . . . .	30,14	37,61	29,72	24,83	28,63	28,22	30,21	25,92	35,25	33,70
Phosphorsäure . . . . .	0,48	0,74	0,34	0,62	1,12	0,83	0,46	0,66	0,69	0,45
Schwefelsäure . . . . .	Spur	Spur	Spur	—	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	—
Zweifach-Schwefelisen . . . . .	0,05	0,04	0,09	0,13	0,05	0,30	0,20	0,22	—	Spur
Wasser { hygroskopisches . . . . .	0,64	0,18	0,45	0,70	0,51	0,54	—	1,29	1,07	0,30
{ hydratisches . . . . .	1,02	0,73	1,12	1,87	1,24	1,32	—	—	1,41	—
Organische Substanz . . . . .	0,30	0,92	1,38	1,85	1,14	0,88	1,59	1,56	1,36	0,50
Geglühter unlöslicher Rückstand . . . . .	19,10	6,39	17,84	27,42	15,80	18,80	15,87	—	—	9,70
	99,25	100,36	100,05	100,09	99,56	99,86	100,98	100,05	100,66	100,10
Geglühter unlöslicher Rückstand:										
Kieselsäure . . . . .	11,90	3,55	11,19	17,24	10,22	12,40	9,96	nicht be-	nicht be-	
Thonerde . . . . .	5,55	1,98	5,33	7,90	4,51	5,11	5,09	sonders	sonders	
Eisenoxyd . . . . .	0,59	0,41	0,70	1,22	0,78	0,39	0,54	analysirt	analysirt	
Kalk . . . . .	0,04	Spur	Spur	—	0,06	0,15	Spur	—	—	
Magnesia . . . . .	0,20	0,09	0,17	0,37	0,03	8,03	0,04	—	—	
Kali . . . . .	0,67	0,16	0,34	0,49	0,42	0,42	0,36	—	—	
	18,95	6,10	17,73	27,12	16,08	18,47	15,99	25,51	3,43	
Eisen, Gesamtmenge . . . . .	31,34	29,98	39,78	27,70	33,90	34,55	36,74	39,42	42,20	30,45

	18 b.	18 c.	A. D. 19.	19 a.	19 b.	A. D. 20.	A. D. 21.	Zz.		22 a.
								a.	b.	
Eisenoxydul . . . . .	48,43	48,96	46,30	49,28	52,50	45,86	40,28	30,96		44,74
Eisenoxyd . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—		—
Manganoxydul . . . . .	0,84	1,06	1,44	1,24	1,00	0,96	0,54	0,73		0,50
Thonerde . . . . .	—	—	0,44	—	—	0,42	0,52	0,13		—
Kalk . . . . .	1,00	3,73	0,76	1,29	1,06	1,17	0,84	1,84	1,76	1,70
Magnesia . . . . .	1,32	0,84	0,94	0,92	0,58	1,65	1,33	2,90	3,03	2,05
Kali . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—		—
Kieselsäure . . . . .	—	—	0,12	—	—	0,42	0,87	0,15		—
Kohlensäure . . . . .	32,53	33,60	30,44	32,83	33,47	31,02	26,53	22,13	21,94	30,63
Phosphorsäure . . . . .	0,59	0,72	0,74	0,66	0,75	0,21	0,30	0,26		0,72
Schwefelsäure . . . . .	—	—	Spur	—	—	Spur	Spur	Spur		—
Zweifach-Schwefeleisen . . . . .	Spur	Spur	0,07	Spur	Spur	0,10	0,09	0,12		—
Wasser { hygroskopisches . . . . .	0,34	0,30	1,38	{ 0,26	{ 0,26	1,08	1,69	{ 0,56	0,60	0,34
Wasser { hydratisches . . . . .	1,61	1,28	—	{ 1,59	{ 1,34	—	—	{ 1,83	1,65	1,51
Organische Substanz . . . . .	0,52	0,35	1,14	0,68	0,25	0,90	1,99	0,10		Spur
Gegläuteter unlöslicher Rückstand	12,41	9,40	15,26	11,09	8,70	15,90	24,06	37,90	37,76	18,17
	99,59	100,24	99,03	99,84	99,91	99,69	99,04	99,61		100,36
Gegläuteter unlöslicher Rückstand:										
Kieselsäure . . . . .	—	—	10,17	—	—	10,26	18,20	26,35		—
Thonerde . . . . .	—	—	4,36	—	—	5,44	4,46	9,45		—
Eisenoxyd . . . . .	—	—	0,13	—	—	0,40	0,52	1,15		—
Kalk . . . . .	—	—	Spur	—	—	0,20	0,68	Spuren		—
Magnesia . . . . .	—	—	—	—	—	0,20	0,14	0,21		—
Kali . . . . .	—	—	nicht bestimmt	—	—	nicht bestimmt	nicht bestimmt	0,74		—
	—	—	14,66	—	—	16,50	24,00	37,90		—
Isen, Gesamtmenge . . . . .	37,97	38,32	36,14	38,60	41,02	35,99	31,70	24,88		35,25





## South Staffordshire (Fortsetzung).

	A. D. 30.	C. T. 31.	C. T. 32.	A. D. 33.	A. D. 34.	34 a.	C. T. 35. <sup>2</sup>	C. T. 36.	C. T. 37.	C. T. 38.
Eisenoxydul . . . . .	33,19	46,56	33,92	39,51	52,04	48,00	49,04	49,30	42,34	40,39
Eisenoxyd . . . . .	—	2,80	2,77	—	—	—	3,39	3,61	1,47	2,38
Manganoxydul . . . . .	2,02	0,65	0,77	0,94	0,32	0,57	0,79	0,86	1,12	0,75
Thonerde . . . . .	7,71	0,70	0,67	1,12	1,20	—	0,21	0,34	0,59	0,19
Kalk . . . . .	1,24	1,13	2,45	2,11	0,53	1,10	0,70	0,69	3,89	7,30
Magnesia . . . . .	1,04	1,18	4,11	2,76	0,85	1,21	0,57	0,45	1,48	2,16
Kali . . . . .	0,90	0,23	0,14	—	—	—	0,10	0,09	—	0,07
Kieselsäure . . . . .	22,48	0,54	0,09	—	—	—	0,27	0,23	0,35	0,18
Kohlensäure . . . . .	20,94	30,08	26,89	28,08	32,31	30,70	30,80	32,05	30,91	33,35
Phosphorsäure . . . . .	0,50	0,38	0,35	0,31	0,21	1,07	0,18	0,23	0,25	0,22
Schwefelsäure . . . . .	0,04	—	—	Spur	Spur	—	—	1,27 <sup>1</sup>	Spur	—
Zweifach-Schwefeleisen . . . . .	0,41	0,13	0,15	0,05	0,13	0,18	0,11	0,13	0,06	0,11
Wasser { hygroscopisches . . . . .	nicht bestimmt	1,07	0,42	0,98	0,46	0,37	0,26	0,37	0,28	0,33
Wasser { hydratisches . . . . .	—	—	0,98	—	—	1,15	0,77	0,29	0,73	0,60
Organische Substanz . . . . .	9,87	0,50	0,47	0,52	0,51	0,30	0,60	0,54	0,56	0,80
Gegülter unlöslicher Rückstand	—	13,77	25,55	22,96	11,14	15,70	12,15	9,42	15,50	10,52
	100,34	99,72	99,73	99,34	100,40	100,35	99,94	99,87	99,53	99,35
Gegülter unlöslicher Rückstand										
Kieselsäure . . . . .	Unlösliche	7,72	18,14	16,31	6,63		7,67	5,99	10,82	6,56
Thonerde . . . . .	Substanz nicht	4,70	5,77	5,13	3,68		3,55	2,71	3,65	3,06
Eisenoxyd . . . . .	getrennt ana-	0,39	0,40	0,85	0,43		0,36	0,21	0,11	0,37
Kalk . . . . .	lysiert.	0,11	0,20	Spur	Spur		0,09	0,17	Spuren	0,04
Magnesia . . . . .		0,15	0,32	0,30	0,33		0,09	0,07	0,06	0,06
Kali . . . . .		0,82	0,60	0,65	0,32		0,32	0,21	0,84	0,26
		13,89	25,43	23,24	11,39		12,08	9,36	15,42	10,37
Eisen, Gesamtmenge . . . . .	26,01	38,56	28,87	31,34	40,84	37,70	40,81	41,06	34,41	33,44

<sup>2</sup> Spuren Mangan fanden sich in den unlöslichen Rückständen von Nr. 35, 37, 38, 39.<sup>1</sup> Schwefelzink.

	North Staffordshire (Fortsetzung).			Warwickshire.	Shropshire.			
	A. D. 48.	A. D. 49.	49 a.	49 b.	J. S. 50.	J. S. 51.	J. S. 52.	J. S. 53.
							a.	b.
Eisenoxydul . . . . .	48,33	51,07	45,71	48,70	48,28	46,30	44,33	45,08
Eisenoxyd . . . . .	—	—	—	—	—	—	1,06	0,55
Manganoxydul . . . . .	2,99	2,36	1,20	0,90	0,82	0,82	1,00	1,69
Thonerde . . . . .	0,41	0,54	—	0,50	0,67	0,48	0,92	0,43
Kalk . . . . .	1,52	1,74	3,37	3,25	2,26	2,30	2,86	2,80
Magnesia . . . . .	1,19	1,10	1,93	3,05	1,83	2,01	1,97	4,11
Kali . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—
Kieselsäure . . . . .	—	—	—	4,85	—	—	—	0,57
Kohlensäure . . . . .	32,76	33,63	33,50	36,89	32,98	31,68	30,92	34,04
Phosphorsäure . . . . .	0,87	1,12	1,42	0,71	0,26	0,50	0,70	0,46
Schwefelsäure . . . . .	Spur	Spur	—	—	0,10	0,11	0,06	Spur
Zweifach-Schwefelisen . . . . .	0,19	0,17	0,13	—	0,19	0,08	0,01	0,48
Wasser { hygroskopisches . . . . .	—	—	—	—	0,24	0,28	0,35	0,30
{ hydratisches . . . . .	0,85	0,99	2,64	1,15	0,62	0,81	0,95	0,72
Organische Substanz . . . . .	1,17	1,24	Spur	—	0,62	0,62	0,38	0,23
Geglühter unlöslicher Rückstand . . . . .	9,28	5,18	9,66	—	11,19	13,24	14,35	8,32
	99,56	99,14	99,56	100,00	100,06	99,23	99,86	99,93
Geglühter unlöslicher Rückstand:								
Kieselsäure . . . . .	6,25	3,02	—	—	7,36	8,23	9,90	5,66
Thonerde . . . . .	2,41	1,93	—	—	3,50	3,78	3,60	1,96
Eisenoxyd . . . . .	0,21	0,12	—	—	0,53	0,69	0,56	0,26
Kalk . . . . .	—	—	—	—	0,08	Spur	0,12	0,16
Magnesia . . . . .	—	—	—	—	Spur	0,07	Spur	0,09
Kali . . . . .	0,22	0,28	—	—	0,10	0,33	0,24	Spur
	9,09	6,35	—	—	11,57	13,10	14,42	8,13
Eisen, Gesamtmenge . . . . .	37,83	39,88	35,55	37,88	37,92	36,49	35,61	35,63



## South Wales (Fortsetzung).

	59 c.	59 d.	E. R. 60.	A. D. 61.	A. D. 62.	E. R. 63.	A. D. 64.	E. R. (D.) 65.	E. R. (D.) 66.	E. R. (D.) 67.
Eisenoxydul . . . . .	42,04	39,80	44,50	32,44	26,03	26,98	31,74	41,03	38,77	44,29
Eisenoxyd . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Manganoxydul . . . . .	0,87	1,17	0,73	0,80	1,09	0,49	1,06	0,55	1,30	1,13
Thonerde . . . . .	—	—	1,35	0,24	0,37	1,19	7,75	0,23	0,32	0,45
Kalk . . . . .	1,03	2,41	1,91	3,66	8,14	3,11	3,84	2,83	4,45	3,06
Magnesia . . . . .	2,51	3,30	2,47	3,69	5,48	4,13	3,51	3,11	4,25	3,73
Kali . . . . .	—	—	—	—	—	—	1,12	—	—	—
Kieselsäure . . . . .	—	—	0,22	—	0,24	0,50	16,97	0,27	0,08	0,14
Kohlensäure . . . . .	29,52	30,04	30,92	26,15	28,29	23,40	25,03	28,49	30,53	32,48
Phosphorsäure . . . . .	0,90	1,02	0,23	0,28	0,17	0,35	0,35	0,70	0,46	0,42
Schwefelsäure . . . . .	—	—	—	Spur	Spur	—	Spur	—	—	—
Zweifach-Schwefelisen . . . . .	0,06	0,05	0,11	0,30	0,69	0,52	0,48	—	—	—
Wasser { hygroscopisches . . . . .	0,36	0,54	—	—	—	—	nicht be-	0,57	0,35	0,42
{ hydratisches . . . . .	2,00	2,12	0,76	0,98	0,99	0,78	estimmt	1,36	1,08	1,03
Organische Substanz . . . . .	0,30	0,45	0,21	1,15	0,41	0,82	8,50	0,07	0,29	0,35
Gegüthrer unlöslicher Rückstand	20,87	19,40	15,73	30,01	27,35	36,51	—	20,33	17,95	13,01
	100,46	100,30	99,14	99,70	99,25	99,78	100,35	99,54	99,83	100,51
Gegüthrer unlöslicher Rückstand:										
Kieselsäure . . . . .	—	—	10,59	20,04	18,32	27,41	nicht be-	13,08	13,47	7,77
Thonerde . . . . .	—	—	4,60	7,98	8,30	7,69	sonders	5,56	2,96	3,75
Eisenoxyd . . . . .	—	—	0,50	0,76	0,56	0,73	analysirt	0,41	0,40	0,41
Kalk . . . . .	—	—	0,18	0,27	Spuren	0,22	—	0,17	0,09	0,12
Magnesia . . . . .	—	—	0,14	—	—	0,42	—	0,25	0,15	0,19
Kali . . . . .	—	—	Natron 0,79	0,81	0,82	1,18	—	0,86	0,87	0,74
	—	—	Natron 0,13	—	—	0,16	—	—	Schwefel	0,03
	—	—	16,93	29,86	28,00	37,81	26,16	20,33	17,95	13,01
Eisen. Gesamtmenge . . . . .	33,20	31,45	34,96	26,01	20,95	21,49	24,90	32,18	30,43	34,72



Grossbritannien.

305

A. D. 1.	2.	3.	4.	a.	b.
Eisenoxydul . . . . .	39,92	39,90	33,85	35,25	—
Eisenoxyd . . . . .	3,60	3,50	32,67	12,22	60,05
Manganoxydul . . . . .	0,95	1,30	0,69	—	—
Thonerde . . . . .	7,86	7,46	3,15	14,10	15,45
Kalk . . . . .	7,44	5,14	2,86	2,38	1,15
Magnesia . . . . .	3,82	3,82	1,59	3,95	0,72
Kali . . . . .	0,27	—	Spur	—	—
Kieselsäure . . . . .	7,12	9,46	Spur	9,65	8,20
Kohlensäure . . . . .	22,85	23,06	10,36	16,25	Spur
Phosphorsäure . . . . .	1,86	1,60	1,41	—	—
Schwefelsäure . . . . .	Spur	—	Spur	Spur	Spur <sup>2</sup>
Zweifach-Schwefeleisen . . . . .	0,11	—	0,03 <sup>2</sup>	Spur <sup>2</sup>	—
Wasser { hygroskopisches . . . . .	—	—	—	—	—
hydratisches . . . . .	2,97	3,66	3,76	4,80	15,40
Organische Substanz . . . . .	Spur	—	0,84	—	—
Geglühter unlöslicher Rückstand . . . . .	1,64	—	—	—	—
	100,41	100,30	98,16	98,60	100,97
Geglühter unlöslicher Rückstand:					
Kieselsäure . . . . .	1,50	Der unlösliche Rückstand war Kieselsäure im Zustande des Quarzes. Eine Spur Schwefelsäure wurde gefunden.			Es ist zu bedauern, dass in diesen Analysen die Phosphorsäure nicht mit bestimmt wurde.
Thonerde . . . . .	0,10 <sup>1</sup>				
Eisenoxyd . . . . .	—				
Kalk . . . . .	Spur				
Magnesia . . . . .	—				
Titansäure . . . . .	0,03				
	1,63				
Eisen, Gesamtmenge . . . . .	33,62	32,78	49,17	35,94	42,03

<sup>1</sup> Mit einer Spur Eisenoxyd.      <sup>2</sup> Schwefel.

Yorkshire (Fortsetzung).				C.T. 11.			C.T. 12.
9.		C.T. 10.		a.	b.	c.	
a.	b.						
Eisenoxydul . . . . .	33,86	38,06	33,17	32,78	22,30	40,77	34,98
Eisenoxyd . . . . .	0,47	2,60	—	—	—	—	—
Manganoxydul . . . . .	0,96	0,74	0,50	0,45	0,50	0,67	0,48
Thonerde . . . . .	6,92	5,92	3,92	1,18	2,10	1,32	3,20
Kalk . . . . .	5,82	7,77	11,90	6,44	11,80	4,08	11,96
Magnesia . . . . .	3,84	4,16	4,52	4,58	3,96	5,34	4,51
Kali . . . . .	—	—	—	—	—	—	—
Kieselsäure . . . . .	15,24	10,36	—	—	—	—	—
Kohlensäure . . . . .	25,00	22,90	28,00	26,13	24,40	31,80	29,20
Phosphorsäure . . . . .	1,40	1,07	0,48	0,19	0,30	0,06	1,30
Schwefelsäure . . . . .	Spur	Spur	—	—	—	—	—
Zweifach-Schwefeleisen . . . . .	0,40 <sup>1</sup>	0,14 <sup>1</sup>	—	—	—	—	—
Wasser { hygroscopisches . . . . .	3,69	4,45	3,65	2,80	3,20	2,70	3,30
Organische Substanz . . . . .	—	—	—	—	—	—	—
Geglühter unlöslicher Rückstand	—	—	13,22	24,10	30,96	12,36	10,04
	97,60	97,27	99,36	98,65	99,52	99,10	98,97
Geglühter unlöslicher Rückstand:			9,42	18,12	23,10	8,80	8,00
Kieselsäure . . . . .				Andere Bestandtheile sind nicht bestimmt.			
Eisen, Gesamtmenge . . . . .	26,66	31,42	25,80	25,50	17,34	31,71	27,21

<sup>1</sup> Schwefel.

## Bemerkungen zu den Tabellen.

### Tabelle I. Magneteisenstein.

1. Dartmoor in Devonshire (Gruppe 11). Das Erz war dicht, schwarz, halbmetallich glänzend, von unebenem und körnigem Bruch, gab einen schwarzen Strich. In der Masse war ein blassgrünes Mineral eingesprengt, welches bei der Digestion mit Chlorwasserstoffsäure ungelöst zurückblieb. Spuren von Wismuth, Zinn und Kupfer konnten in einer Lösung von 900 Grains des Erzes nachgewiesen werden.

### Tabelle II. Rotheisensteine.

1. Cleator Moor bei Whitehaven in Cumberland (Gruppe 4). Das Erz ist ein dichter Rotheisenstein, welcher mit Eisenglanz- und Quarzkrystallen besetzte Hohlräume enthält. In 400 Grains des Erzes liess sich eine äusserst geringe Menge Blei entdecken.

2. Cleator Moor bei Whitehaven in Cumberland (Gruppe 4). Das Erz bestand aus dichtem und pulverförmigem fettigem Rotheisenerz. Eine Spur Blei konnte in 500 Grains Erz nachgewiesen werden.

2a. Von Whitehaven (Gruppe 4). Dies Erz ist im Arsenal zu Woolwich analysirt worden. Vier Analysen Rotheisen, welches aus diesem Erze dargestellt worden ist, sind von Abel (Seite 19 seines Berichtes) mitgetheilt, und in allen findet sich ein grosser Gehalt an Silicium, dessen Grenzen 3,02 und 2,63 Proc. betragen, und trotzdem soll das Erz nur 1 Proc. Kieselsäure enthalten haben. Hier muss ein Irrthum angenommen werden. Es mag das Erz wohl besonders aus- gesucht worden sein, denn es ist bekannt, dass das in jener Gegend vorkommende im Allgemeinen sehr reich an Kieselsäure ist.

3. Gillbrow bei Ulverstone in Lancashire (Gruppe 4). Das Erz war ein Rotheisenstein der fettig anzufühlenden Varietät. Es enthielt eingemischte Stücke kohlen-sauren Kalkes und dergl., welche bei ihrer rothen Farbe nur erkannt werden können, wenn die Probe zuvor gewaschen wird. Eine sehr kleine Menge eines weisslichen, aus der salzsauren Lösung durch Schwefelwasserstoffgas fällbaren Metalls wurde aus 500 Grains erhalten, konnte aber nicht bestimmt festgestellt werden.

4. Lindale Moor bei Ulverstone in Lancashire (Gruppe 4). Die für die Analyse verwendete Probe war aus einer grossen Menge des Erzes, welches aus Bruchstücken verschiedener Härte bestand, ausgewählt; vorwiegend war die harte, dichte Art des Rotheisensteins. In 1680 Grains Erzen konnte eine deutliche Spur Arsenik entdeckt werden.

4a. Dichter Rotheisenstein vom North-Schacht zu Lindale Cote bei Ulverstone in Lancashire (Gruppe 4). Die Analyse ist von R. Smith im März 1851 angestellt worden. Aus 500 Grains des Erzes wurden 0,024 Proc. eines Metalloxydes erhalten, welches bei der Reduction vor dem Löthrohr ein zinnweisses Metall lieferte. Keine Spur von Nickel oder Kobalt konnte in 500 Grains des Erzes entdeckt werden.

Alle bisher beschriebenen Rotheisenerze kommen im Kohlenkalke vor.

5. Whitchurch bei Cardiff in Glamorganshire (Gruppe 10). Das Erz wird als weich, matt und fettig im Glanze, am Finger abfärbend, oolithischer, zu-



weilen pisolithischer Structur beschrieben. Es konnte kein durch Schwefelwasserstoffgas fällbares Metall in einer Lösung von 300 Grains Erz entdeckt werden. Es wurde von W. Ratcliffe im Laboratorium des verstorbenen, um die Eisenindustrie von Süd-Wales so vielfach verdienten E. Rogers zu Abercarn analysirt. Es tritt als liegendste Schicht des Kohlenkalkes auf.

### Tabelle III. Brauneisensteine.

1. Von Froghall bei Cheadle in Staffordshire (Gruppe 7). Es ist ein kalkhaltiger Brauneisenstein, welcher in den liegendsten Schichten des Steinkohlengebirges vorkommt, dicht, homogen, braunroth. Das Probestück enthielt eine Kalkspathader. In einer Lösung von 450 Grains Erz brachte Schwefelwasserstoff einen leichten Niederschlag hervor, aus welchem sich eine sehr geringe Spur eines weisslichen, aber nicht zu bestimmenden Metalls reduciren liess. Eine Probe dieses Erzes war fast reines Eisenoxydhydrat.

2. Black Brush-Erz, Forest of Dean in Gloucestershire (Gruppe 10). Geringe Spuren Kupfer und Blei wurden in einer Lösung von 500 Grains dieses Erzes entdeckt.

3. Brandy Brush-Erz, Forest of Dean (Gruppe 10). Es ist ein sehr unreines und kieselreiches Brauneisenerz. Es fand sich kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall in einer Lösung von 500 Grains des Erzes.

4. Smith-Erz, Forest of Dean (Gruppe 10). Es ist ein verhältnissmässig reiner Brauneisenstein. Kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall konnte in einer Lösung von 550 Grains Erz entdeckt werden.

5. Grey Vein, Forest of Dean (Gruppe 10). Es ist ein an kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia reicher Brauneisenstein. Kein durch Schwefelwasserstoffgas fällbares Metall liess sich in einer Lösung von 500 Grains Erz nachweisen.

Nr. 2 bis 5 kommen im Kohlenkalke vor.

6. Von Llantrissant in Glamorganshire (Gruppe 10). Es kommt auf einer merkwürdigen, die Basis des Zechstein-Conglomerats bildenden, dem Kohlenkalke aufliegenden Lagerstätte vor.

7. Verladen zu Pentuan in Cornwall (Gruppe 11). Es kommt auf Gängen im Granit und Thonschiefer bei St. Austell vor.

8. Aus Devonshire (Gruppe 11). Der Ort des Vorkommens ist nicht näher angegeben. Es fanden sich Spuren Arsenik, Antimon, Blei und Kupfer in einer Lösung von 500 Grains Erz. Es mag hier bemerkt werden, dass sich zu Brixham in Devonshire ein sehr bedeutendes Vorkommen von Brauneisenerz findet, welches durch einen ausgedehnten Bergbau gewonnen wird. Das Erz ist theilweise in Süd-Wales verschmolzen, theilweise zu Farben verwendet worden. Dicht bei Brixham befindet sich eine Anstalt, auf der es vorbereitet und mit Leinöl zu Oelfarben gemahlen wird, welche vorzüglich zum Anstrich von Eisenwaaren empfohlen werden.

9 a. Thonerdereiches Erz von Belfast in Irland. Dieses Erz ist unter den nach Gruppen gesonderten Vorkommnissen nicht inbegriffen, weil es nicht als eigentliches Eisenerz bezeichnet werden kann. Es kommt als Breccie vor und bildet die Ausfüllung einer muldenförmigen Vertiefung im Basalte zwischen Belfast und Antrim. Es ist ausgezeichnet wegen seines grossen Gehaltes an freier Thonerde und deshalb besonders als Zuschlag bei der Verhüttung thonerdearmer Erze von grosser Wichtigkeit. Es hat aber auch noch als Uebergang von eigentlichen

Brauneisensteinen zum Bauxit eine weit allgemeinere Bedeutung und verdient deshalb ganz vorzügliche Aufmerksamkeit<sup>1)</sup>. Es wurde Titansäure aufgefunden, aber nicht quantitativ bestimmt.

9b. Thonerdereiches Erz von Belfast in Irland war eine andere von E. Riley analysirte Probe.

#### Tabelle IV. Brauneisenerze, vorzüglich jurassischer Formation.

1. Von Wellingborough in Northamptonshire (Gruppe 9). Das Erz besteht im Wesentlichen aus erdigem Eisenoxydhydrat. Es ist oolithischer Structur und von ockerbrauner Farbe. Der unlösliche Rückstand bestand fast allein aus kieselreichen oolithischen Concretionen, aber als diese in Kali gelöst wurden, blieb abermals ein kleiner Rückstand, welcher Quarzsand, Glimmerschuppen und sehr kleine kugelförmige Theilchen von Eisenoxyduloxyd enthielt. Das Erz zeigte zahlreiche marine Fossilien. Das Vorkommen ist im Northamptonssand, der die Basis des Great-Oolite bildet und ein geologisches Aequivalent des Stonefield-Slate ist<sup>2)</sup>. Eine Spur Kupfer wurde in einer Lösung von 660 Grains Erz entdeckt.

Die Benutzung dieses Erzes ist, wie dies bereits oben angedeutet wurde, ziemlich neu. Kurz vor der Weltausstellung von 1851 legte Oberst (jetzt General) Arbutnot dem zu Birmingham wohnenden Verfasser die erste Probe zum Gutachten vor. Letzterer fand darin eine beträchtliche Menge Eisenoxyd neben sehr vielem kieselreichen Sand, machte indessen keine quantitative Probe, wozu das äussere Ansehen des Eisensteins auch keineswegs verlockte, sondern wies den Finder an Herrn Blackwell zu Dudley, der in der That, mit gewohnter Energie die Forschungen fortsetzend, bald reichere Stufen und schliesslich das seit jener Zeit in grossen Mengen in Süd-Staffordshire, Derbyshire und Süd-Wales verschmolzene Erz als Lager entdeckte.

2. Von Wellingborough in Northamptonshire (Gruppe 9). Das Erz war dem vorigen ähnlich, aber ockergelb. Der unlösliche Rückstand bestand grösstentheils aus kieseligen oolithischen Concretionen und enthielt auch Quarzsand, Glimmer und kleine schwarze Theilchen von Eisenoxyduloxyd.

3. Von Wellingborough in Northamptonshire (Gruppe 9). Das Erz glich in allen Beziehungen Nr. 2. Eine sehr geringe Spur eines dehnbaren Metalles, augenscheinlich Blei, wurde in dem Erze nachgewiesen. Beinahe die Gesamtmenge der Kieselsäure war, wie man sieht, in der Form oolithischer Concretion vorhanden. Der unlösliche Rückstand enthielt Quarzsand, Glimmer und kleine Theilchen von Eisenoxyduloxyd.

4. Von Hardingstone, einem Dorfe bei Northampton (Gruppe 9).

5. Von der East-End-Eisenhütte bei Wellingborough in Northamptonshire (Gruppe 9). Das Erz war von ockerbrauner Farbe. Die analysirte Probe war ein Mittel von drei Stufen. Es konnte kein nennenswerther Gehalt von Schwefel in dem Erze nachgewiesen werden.

6. Von der Heyford-Eisenhütte bei Weedon in Northamptonshire (Gruppe 9). Das Erz glich äusserlich dem vorigen. Die analysirte Probe war ein Mittel von zwei Stufen. Schwefel wurde nicht in nennenswerther Menge gefunden.

7. und 8. Diese Analysen wurden von den inneren und äusseren Theilen ein und derselben Stufe des Northamptonshire Erzes (Gruppe 9) angestellt. Wie man sieht, besteht der innere Theil grösstentheils aus kohlensaurem Eisenoxydal,

<sup>1)</sup> Anm. des Bearb., dessen Aufsatz und Vorträge über Aluminium in den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen, 1864. S. 119 u. 192 man vergleichen möge.

<sup>2)</sup> Gemäss der Angaben von Prof. L. C. Ramsay.

usere dagegen aus Eisenoxydhydrat, offenbar eine Folge atmosphärischer Zersetzung. Es wurde kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall in einer Lösung von 880 Grains des Erztheiles Nr. 7 entdeckt; dagegen fanden sich ausserordentlich geringe Spuren Kupfer und Blei in einer Lösung von 744 Grains des Erztheiles Nr. 8, so dass diese Metalle dem Erze durch Wasser von aussen zugeführt scheinen.

Von Banbury in Oxfordshire (Gruppe 9). Dieses Erz kann nicht als kohlensaures Eisenerz betrachtet werden. Von den 7,36 Proc. unlöslichen Rückständen waren 5,02 in verdünnter Kalilauge löslich.

Von Woodstock in Oxfordshire (Gruppe 9), vom Grundeigenthum Herzogs von Marlborough. Die Analyse stellt ein Mittel von mehreren Stufen dar. Das Erz gleicht im Aeussern sehr den gelbbraunen Varietäten von Northamptonshire. Es kommt in Marlstone zwischen oberem und unterem Lias vor.

Von Brigg in Lincolnshire (Gruppe 9 oder 12). Es gleicht dem kohlensauren Eisenerz, kommt als oberflächliche Ablagerung vor, ohne dass bisher seine Lagerstätte genau bestimmt worden ist.

Von Dorsetshire (Gruppe 9 oder 12), vom Grundeigenthum des Grafen Shaftesbury. Es gleicht dem vorhergehenden.

Von Seend in Wiltshire (Gruppe 12). Die analysirte Stufe gleicht dem vorher beschriebenen Erze und war vom Ausgehenden genommen, wo atmosphärische Oxydation eingewirkt hatten. Es ist als ein sehr kieselreiches Eisenoxydhydrat anzusehen. Sein Vorkommen gehört dem unteren Greensand an.

#### Tabelle V. Spatheisensteine.

West Level (westlicher Stollen), Tow Law-Eisenhütte zu Weardale in Durham (Gruppe 3). Das Erz besteht im Wesentlichen aus Eisenoxydhydrat und kohlensaurem Eisenoxydul und ist offenbar das Resultat einer allmählichen Zersetzung des Spatheisensteins durch vereinte Einwirkung von Feuchtigkeit. Flussspath und Bleiglanz kommen mit diesem Erze zusammen vor. Eine kleine Menge Flussspath haftete an der Stufe, von welcher die Probe zur Analyse genommen worden war, war aber vorher vorsichtig davon losgetrennt worden. Eine Spur Blei wurde in 400 Grains Erz nachgewiesen.

Rispey Vein (Rispey-Gang) zu Rookhope (Gruppe 3), in einem Stollen von Weardale. Das Erz ist Spatheisenstein. Wird ein Stück davon in Salzsäure digerirt, bis alles Lösliche entfernt ist, so bleibt ein kieseliges Gerüst von Form und Grösse des angewendeten Stückes zurück. Kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall wurde in der Lösung von 1000 Grains Erz nachgewiesen.

Weardale in Durham (Gruppe 3). Spatheisenstein, von hellbrauner Farbe. Durchscheinende, farblose Quarztheilchen fanden sich in der Masse eingebettet und liessen sich deutlich unterscheiden. Das Erz enthält etwas Kupfer: 1000 Grains Erz ergaben 0,26 Kupferoxyd (CuO).

Weardale in Durham (Gruppe 3). Es war im Wesentlichen Brauneisenstein, als Zersetzungsproduct von Spatheisenstein. Die Farbe war chokoladenfarben. Es enthielt eine Spur Kupfer.

Die Stufen 1 bis 4 kommen im Kohlenkalke vor.

Brendon-Hügel in Sommersetshire (Gruppe 11). Das Erz bestand im Wesentlichen aus krystallisirtem kohlensaurem Eisenoxydul mit dünnen Blättchen von Brauneisenstein, welche unregelmässig in der Masse vertheilt waren. Die Farbe hatte durch Oxydation ihre Farbe geändert und es wurde deshalb die

Probe zur Analyse aus dem Innern genommen. Eine sehr geringe Spur Phosphorsäure, aber kein Schwefel wurde in 120 Grains des Erzes gefunden. Kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall konnte in einer Lösung von 600 Grains Erz nachgewiesen werden. Die Zusammensetzung des unlöslichen Rückstandes wurde aus den Resultaten einer Analyse von 1,725 Grains Rückstand, erhalten aus 600 Grains Erz, berechnet. Das Erz wird seit wenigen Jahren wieder in grossen Maassstabe von der Ebbw Vale-Eisengesellschaft ausgebeutet, nachdem es von E. Rogers in Abercarn gewissermaassen von Neuem entdeckt worden war.

6. Exmoor in Devonshire (Gruppe 11). Es bestand im Wesentlichen aus krystallisirtem kohlensauren Kalk und kohlensaurem Eisen- und Manganoxydul. Man konnte in dem Erze Quarztheilchen bemerken, ferner ein grünes glimmerartiges, in Chlorwasserstoffsäure unlösliches Mineral (vielleicht Chlorit) und kleine Körner Eisenkies. Es fand sich in einer Lösung von 480 Grains Erz kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall. Die Menge des Eisens ist so gering, dass das Erz eigentlich nur als eisenschüssiger Kalkstein bezeichnet werden kann. Man findet übrigens zu Exmoor (auf Mr. Knight's Grundbesitze) sowohl unverändertes als in verschiedenem Grade in Eisenoxydhydrat umgewandelten Spatheisenstein, der neuerdings in ziemlich ausgedehntem Maassstabe gewonnen und nach Süd-Wales verschifft wird, obschon die theure Landfracht einstweilen noch ein grosses Hinderniss zu allgemeinerer Benutzung abgiebt.

#### Tabelle VI. Thoneisensteine (Sphärosiderite) aus der Steinkohlenformation.

1. White Bed Mine<sup>1)</sup> von Brierley in Yorkshire (Gruppe 6). Das Flötz besteht aus fünf Lagen; von denen je ein gleicher Theil zur Erlangung einer mittleren Analyse benutzt wurde. In der mittelsten (White Balls genannten) Lage fand sich eine Schwefelkiesader. In einer Lösung von 500 Grains Erz konnte eine entschiedene Spur Kupfer nachgewiesen werden.

2. Black Bed Mine von Low Moor in Yorkshire (Gruppe 6). Das Flötz besteht aus sechs Lagen, von welchen je gleiche Mengen zur Analyse benutzt wurden. Die vierte Lage enthält Eisenkies in der Form eines ausserordentlich feinen Ueberzugs, welcher die äusseren Umrisse versteinierter Muscheln bedeckte. Es konnte in einer Lösung von 600 Grains Erz kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall nachgewiesen werden.

2a. Black Bed Mine (Gruppe 6), von den Herren Harding und Comp. auf der Beeston Manor-Eisenhütte bei Leeds an das Arsenal zu Woolwich zur Analyse abgegeben. — Man vergleiche die Experimente mit Gusseisen im Blaubeche S. 189. Es soll dasselbe Erz sein, welches auch zu Low Moor verhüttet wird.

3. Thorncliffe oder Old Black Mine von Parkgate in Yorkshire (Gruppe 6). Das Flötz besteht aus zwei Bänken. Das Material zur Analyse wurde zu gleichen Theilen von jeder Lage entnommen. Die eine derselben enthielt zahlreiche Contractionsspalten, in welcher sich kohlensaurer Kalk, kohlensaures Eisenoxydul u. s. w. fand; die andere zeigte Eindrücke von Stigmariawurzeln. In einer

<sup>1)</sup> Dies bedeutet: Erz vom weissen Flötz. „Mine“ ist nämlich sowohl „Zeche“ als „Eisenerz.“ „Bed.“ Lager, Flötz ist der Gegensatz von „Vein.“ Gang. Dagegen findet man unter Nr. 3, u. s. w. Mine auch in der Bedeutung von Eisensteinflötz, und in eben diesem doppelten Sinne wird in Derbyshire das Wort „Rake“ gebraucht. Es schien unzweckmässig, diese lokalen Namen zu übersetzen. Man darf unter Flötz hier niemals allein eine zusammenhängende Lage Eisenstein verstehen wollen, sondern muss dazu auch mehr oder weniger eng an einander gereihete Knollen zählen, welche aber demselben Niveau angehören. Gewöhnlich finden sich mehrere Blöcke (Measures) über einander, entweder nur durch Schichtflächen, oder aber auch durch mehr oder minder massige Gesteinslagen getrennt, welche als ein Flötz angesehen und benannt werden.

Lösung von 500 Grains Eisenerz konnte kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall nachgewiesen werden.

4. **Thorncliffe White Mine** von Parkgate in Yorkshire (Gruppe 6). Das Flötz besteht aus drei Bänken. Das Material zur Analyse wurde zu gleichen Theilen von jeder entnommen. In der mittleren waren kleine Adern von Schwerspath und Kalkspath mit Spuren von Eisenkies vorhanden. Die Analyse wies eine Spur schwefelsauren Baryt nach und in einer Lösung von 450 Grains Erz fand sich eine sehr geringe Spur Kupfer.

5. **Black oder Clay Wood Mine** von Parkgate in Yorkshire (Gruppe 6). Kleine Theilchen Eisenkies waren hier und da in dem Erze eingesprengt. Spuren Blei und Kupfer liessen sich in einer Lösung von 680 Grains Erz nachweisen.

6. **Swallow Wood Rake**<sup>1)</sup> von Stanton in Derbyshire (Gruppe 6). Die Analyse zeigt das Mittel von drei durch keine besondere Benennungen unterschiedenen Bänken. Es fand sich in einer Lösung von 560 Grains Erz kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall.

7. **Brown Rake** von Butterley in Derbyshire (Gruppe 6). Das Flötz besteht aus drei Bänken. Das Material zur Analyse ward zu gleichen Theilen von jeder der beiden hangendsten genommen. Eine für die nähere Prüfung zu geringe Spur eines röthlichen Metalls wurde in einer Lösung von 1200 Grains Erz aufgefunden.

8. **Brown Rake** von Butterley in Derbyshire (Gruppe 6). Das analysirte Stück gehörte der liegendsten Bank des Flötzes an (vergl. Nr. 7). In einer Lösung von 600 Grains Erz fanden sich deutliche Spuren Blei und Kupfer.

9. **Black Rake** von Butterley in Derbyshire (Gruppe 6). Das Lager besteht aus zwei Bänken. Gleiche Gewichtsmengen von beiden wurden zur Analyse benutzt. Das Liegendere zeigte dünne Ueberzüge von Eisenkies, welche die Abdrücke von Muscheln bedeckten. In einer Lösung von 700 Grains Erz wurden deutliche Spuren Kupfer und Blei entdeckt.

10. **Dog-tooth Rake** von Staveley in Derbyshire (Gruppe 6). Das Flötz besteht aus fünf Bänken. Es wird bei Butterley mit dem Namen Wallis' Rake belegt, während es weiter südlich unbauwürdig ist. Die analysirte Probe ward von der hangendsten, der zweiten und der vierten Bank genommen. Die zweite enthielt einige unregelmässig zerstreute Muscheln. Eine sehr geringe Spur Kupfer liess sich in 630 Grains Erz nachweisen.

11. **Dog-tooth Rake** von Staveley in Derbyshire (Gruppe 6). Das Material zur Analyse wurde aus gleichen Gewichtstheilen der dritten und fünften Flöztbank gewählt. Beide waren reich an Muscheln. Eine zu näherer Prüfung zu geringe Spur eines weissen Metalls wurde in einer Lösung von 460 Grains Erz gefunden.

12. **Honeycroft Rake** von Stanton in Derbyshire (Gruppe 6). Das Flötz besteht aus acht Bänken. Gleiche Gewichtstheile von jeder wurden zum Material zur Analyse gewählt. Die Eisensteine der zweiten Bank zeigten Contractionspalten mit Eisen-, Kalk-, Braunspath u. s. w.; enthielten auch einige Muscheln und Zinkblende. Eine sehr kleine Spur Kupfer liess sich in der Auflösung von 480 Grains Erz nachweisen.

13. **Civilly Rake** von Stanton in Derbyshire (Gruppe 6). Das Flötz besteht aus fünf Bänken. Die analysirte Probe war aus gleichen Gewichtstheilen von jeder zusammengesetzt. In den Eisensteinen der zweiten Bank zeigten sich Risse, mit rothem Schwerspath, etwas Kalkspath und Zinkblende ausgefüllt. Die

---

<sup>1)</sup> Rake ist der in Derbyshire gebräuchliche Ausdruck für das sonst übliche Mine.

Analyse wies eine Spur schwefelsauren Baryts nach und in einer Lösung von 500 Grains Erz wurde eine sehr geringe Menge Kupfer gefunden.

14. Dale Moore Rake von Stanton in Derbyshire (Gruppe 6). Das Flötz besteht aus fünf Bänken. Das Material zur Analyse wurde aus gleichen Gewichtstheilen aller Bänke zusammengesetzt. Der Eisenstein der hangendsten Bank enthielt Eindrücke vegetabilischer Reste, besonders viele von Stigmariawurzeln und Fischschuppen; auch vollständige fossile Fische kommen darin vor. Die animalischen Reste erklären hinlänglich den verhältnissmässig hohen Gehalt an Phosphorsäure, den die Analyse angiebt. Zinkblende und eine deutliche Spur Kupfer fand man gleichfalls in dem Erze.

15. Brooch-Eisenstein von Congreaves in Staffordshire (Gruppe 8). Er enthielt kleine röhrenförmige Höhlungen, welche mit weissem Thon angefüllt waren, in dem sich Zinkblende vorfand. Neben Zink in der Form von Blende fand sich in einer Lösung von 460 Grains Erz eine zur Bestimmung zu geringe Spur eines weissen durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalls. Der sogenannte Brooch-Brazil-Eisenstein wird gewöhnlich im Centrum des Brooch Kohlenflötzes bei Tividale gefunden, hin und wieder auch bei West Bromwich. Er kommt unregelmässig in Stücken vor, die von der Grösse einer Wallnuss bis zu 12 Zoll Länge und 4 bis 5 Zoll Dicke variiren, und gleicht nach der Förderung dem Brazil-Eisenstein in dem Zehn-Yard Kohlenflözte. Eine Stufe dieses Eisensteins von Hange-Kohlengrube bei Tividale enthielt 35,08 Proc. Eisen, d. h. etwas mehr als der Congreaves-Eisenstein.

16. Pins <sup>1)</sup> von Dudley in Staffordshire <sup>2)</sup> (Gruppe 8). Eine Spur eines weisslichen, durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalls liess sich in einer Lösung von 600 Grains Erz nachweisen.

17. Penny Earth <sup>3)</sup> von Dudley in Staffordshire (Gruppe 8). Kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall wurde in einer Lösung von 600 Grains Erz gefunden.

18. Grains <sup>4)</sup> von Dudley in Staffordshire (Gruppe 8). Kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall fand sich in 900 Grains Erz.

18 a und 18 b. Grains (Gruppe 8). Diese Eisensteine wurden von den Herren Grazebrook auf der Netherton Eisenhütte bei Dudley an das Arsenal zu Woolwich zur Analyse abgegeben. (Vergl. Gusseisenversuche im Blaubuch S. 78).

18 c. Grains von Bell Farm (Gruppe 8). Zu gleichem Zwecke von den Herren Badger und Comp. zu Old Hill Furnace bei Dudley an das Arsenal zu Woolwich abgegeben. (S. Blaubuch S. 96).

19. Gubbin Eisenstein von Dudley in Staffordshire (Gruppe 8). Derselbe enthielt schwache Adern einer weissen und röthlich braunen Substanz, in welcher Zinkblende, Bleiglanz und Kupferkies sichtbar waren. Kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall liess sich in einer Lösung von 500 Grains Erz nachweisen.

19 a. Gubbin (Gruppe 8) ist von den Herren Grazebrook auf der Netherton Eisenhütte bei Dudley dem Arsenal zu Woolwich zur Analyse übergeben worden (Blaubuch S. 78).

19 b. Gubbin von Bell Farm (Gruppe 8) ist von Badger und Comp. zu Old Hill Furnace bei Dudley dem Arsenal zu Woolwich zur Analyse übergeben worden.

20. Gubbin Eisenstein (Cannock) von Dudley in Staffordshire

<sup>1)</sup> Eigentlich Nägel, bedeutet gleichfalls Eisenstein, wird aber nur von solchen gebraucht, die in kleinen Kugeln vorkommen. — <sup>2)</sup> Dudley ist eigentlich eine Enclave von Worcestershire in Süd-Staffordshire. — <sup>3)</sup> Pffnigerde, weil die Eisensteinkugeln klein und flach sind. — <sup>4)</sup> Kleine Eisensteinnieren.

Gruppe 8). Derselbe enthielt schwache Adern einer grauweissen Substanz mit lende. Kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall konnte in einer Lösung von 500 Grains Erz nachgewiesen werden.

21. Gubbin Eisenstein (Rubble) von Dudley in Staffordshire (Gruppe 8). Kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall liess sich in einer Lösung von 500 Grains Erz nachweisen.

22. Whitestone Bind von Dudley in Staffordshire (Gruppe 8). Im Erz fand sich eine Ader von kohlensaurem Kalk mit kleinen Bleiglanzkrystallen. Eine Spur Blei fand sich in einer Lösung von 300 Grains Erz.

Das diesen Eisenstein bedeckende Gestein ist an einigen Orten untersucht worden und hat einen weit grösseren Eisengehalt ergeben, als man aus der äusseren Erscheinung schliessen sollte. F. H. Blackwell hat folgende freilich nicht vollständige Analysen des Gesteins mitgetheilt, welches die zwei unteren Bänke des Eisensteinflötzes bei Bilston trennt und welches in bedeutender Menge zusammen mit Schlacken vortheilhaft verschmolzen worden ist.

Eisenoxydul . . . . .	31,00	31,23
Manganoxyd . . . . .	2,50	0,30
Thonerde . . . . .	5,80	5,15
Kalk . . . . .	8,30	10,41
Magnesia . . . . .	2,50	6,00
Kieselsäure . . . . .	11,50	11,50
Phosphorsäure . . . . .	0,31	abwesend
Schwefelsäure . . . . .	1,13	Spur.

Zwei Proben des Dachgesteins von der Oak Colliery bei West Bromwich wurden in des Verfassers Laboratorium von Smith probirt und ergaben beziehungsweise 26 und 30 Proc. Eisen. Dasselbe soll in Bilston zur Fabrikation von Portland-Cement benutzt werden.

22 a. Binds (Gruppe 8), von Grazebrook und Comp. auf Netherton Eisenhütte bei Dudley an das Arsenal von Woolwich zur Analyse abgegeben (Blaubuch Seite 78).

23. Bottom Whitestone von Dudley in Staffordshire (Gruppe 8). Der Eisenstein war von zahlreichen kleinen Kalkspathadern durchzogen und enthielt eine geringe Menge weissen Thons. Kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall liess sich in einer Lösung von 300 Grains Erz nachweisen.

23 a und 23 b. Whitestone (Gruppe 8). Von Grazebrook und Comp. auf Netherton Eisenhütte bei Dudley an das Arsenal von Woolwich zur Analyse abgegeben (Blaubuch S. 78).

23 c. Whitestone von West Bromwich in Staffordshire (Gruppe 8). Von Badger und Comp. auf Old Hill Furnace bei Dudley an das Arsenal von Woolwich zur Analyse abgegeben (Blaubuch S. 96).

24. Cakes oder Bluestone von Dudley in Staffordshire (Gruppe 8). Der Eisenstein enthielt Adern von kohlensaurem Kalk. Kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall liess sich in einer Lösung von 200 Grains Erz nachweisen.

25. Cakes oder Bluestone von Dudley in Staffordshire (Gruppe 8). Kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall wurde in einer Lösung von 600 Grains Erz gefunden.

26. Fire-Clay-Balls von Dudley in Staffordshire (Gruppe 8). Ein feinkörnig krystallinisches kohlensaures Eisenoxydul, dessen Farbe zwischen hell und dunkelbraun schwankt. Kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall liess sich in einer Lösung von 1140 Grains Erz nachweisen.

27. Fire-Clay-Balls von Dudley in Staffordshire (Gruppe 8). Ein feinkörnig krystallinisches, graubraunes kohlen-saures Eisenoxydul. Es enthielt Adern von Kalkspath und weisser pulverförmiger kieselsaurer Thonerde, worin kleine weisse krystallinische kugelförmige Concretionen lagen, welche aus kohlen-saurem Kalk und kohlen-saurer Magnesia bestanden. Kein durch Schwefelwasserstoffgas fällbares Metall wurde in einer Lösung von 750 Grains Erz aufgefunden.

28. Poor Robin's von Bunker's Hill in Staffordshire (Gruppe 8). Eine Spur Kupfer fand sich in der Lösung von 1030 Grains Erz.

29. Rough Hill Whitestone von Darlaston in Staffordshire (Gruppe 8). Gute Probe.

30. Rough Hill Whitestone von Darlaston in Staffordshire (Gruppe 8). Schlechte Probe. Das Erz enthielt Schiefer. Eine Spur Kupfer wurde in einer Lösung von 500 Grains Erz nachgewiesen.

31. Rough Hill Whitestone von der Rough Hay Kohlengrube bei Darlaston in Staffordshire (Gruppe 8). Das Erz enthielt Eisenoxyd, Kupferkies und Adern von weisser kieselsaurer Thonerde. Die Gegenwart von Kupfer wurde in einer Lösung von 800 Grains Erz entschieden nachgewiesen.

32. Whitestone von der Rough Hay Kohlengrube bei Darlaston in Staffordshire (Gruppe 8). Mikroskopisch kleine Kupferkieskrystalle waren in sehr geringer Menge in das Erz eingesprengt. Die Gegenwart von Kupfer liess sich in einer Lösung von 500 Grains Erz deutlich nachweisen.

33. Gubbin and Balls von Bunker's Hill Kohlengrube in Staffordshire (Gruppe 8). Das Erz war durchzogen von weisser pulverförmiger kieselsaurer Thonerde und grauem krystallinischem kohlen-saurem Kalk. Eine sehr kleine Spur Blei wurde in einer Lösung von 740 Grains Erz entdeckt.

34. Gubbin and Balls von Bunker's Hill Kohlengrube in Staffordshire (Gruppe 8). Das Erz enthielt Adern eines grau-weissen pulverigen Thonerdesilicats und Spuren Bleiglanz. Kein durch Schwefelwasserstoffgas fällbares Metall liess sich in einer Lösung von 750 Grains Erz nachweisen.

34a. Balls von Bilston in Staffordshire (Gruppe 8). Von Badger und Comp. zu Old Hill Furnace bei Dudley an das Arsenal von Woolwich zur Analyse abgegeben (Blaubuch S. 96).

35. Gubbin and Balls von Rough Hay Kohlengrube bei Darlaston in Staffordshire (Gruppe 8). Das Erz war von Adern eines grau-weissen Thonerdesilicats durchzogen, worin sich sehr kleine Zinkblende-, Eisen- und Kupferkieskrystalle voranden. Die Gegenwart von Kupfer konnte in einer Lösung von 800 Grains Erz deutlich nachgewiesen werden.

36. Gubbin and Balls von Rough Hay Kohlengrube bei Darlaston in Staffordshire (Gruppe 8). Das Erz enthielt weisses pulverförmiges Thonerdesilicat, eine grosse Menge Zinkblende und sehr kleine Eisenkieskrystalle. Kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall fand sich in einer Lösung von 400 Grains Erz.

37. Blue Flats von Rough Hay Kohlengrube bei Darlaston in Staffordshire (Gruppe 8). Das Erz war von unregelmässigen Kalkspathadern durchzogen, mit grau-weissen und rothbraunen Thonerdesilicaten, welche sehr kleine Eisenkieskrystalle enthielten. Kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall liess sich in einer Lösung von 400 Grains Erz nachweisen. Diese Blue-Flats-Eisensteine gehören zu den reichsten in Süd-Staffordshire. Sie kommen in den liegendsten Schichten vor und verbreiten sich nicht weit in der Kohlenmulde, sondern treten besonders nur um Wolverhampton auf.



38. Silver Threads von Rough Hay Kohlengrube bei Darlaston in Staffordshire (Gruppe 8). Das Erz enthielt zahlreiche unregelmässig vertheilte Kalkspathadern, welche mit graufarbiger eisenhaltiger Substanz bedeckt waren. Kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall konnte in einer Lösung von 600 Grains Erz nachgewiesen werden.

39. Diamonds von Rough Hay Kohlengrube bei Darlaston in Staffordshire (Gruppe 8). Das Erz enthielt Adern von Kalkspath und Thonerdesilicat, worin Bleiglanz, Zinkblende, Kupfer und Eisenkies bemerkbar waren. Spuren Blei und Kupfer wurden in der Lösung von 800 Grains Erz nachgewiesen.

40. Diamonds von Darlaston in Staffordshire (Gruppe 8). Das Erz war durchzogen von einem weissen pulverförmigen kohlen-sauren Kalke, in welchem sich sehr kleine Krystalle von Zinkblende auffanden. Kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall fand sich in einer Lösung von 740 Grains Erz.

40 a. Weisse Substanz, welche in den Diamond-Eisensteinen 39 und 40 vorkam. Sie wurde behufs der Analyse gewogen, nachdem sie über Schwefelsäure getrocknet war. Wie man sieht, ist sie ein kieselsaures Thonerdehydrat.

41. Brown Stone von Bloxwich in Staffordshire (Gruppe 8). Das Erz enthielt Adern einer weissen pulverförmigen und einer grauen Substanz, worin Spuren von Bleiglanz und Kupferkies erkennbar waren. Kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall liess sich in einer Lösung von 550 Grains Erz auffinden. In der genannten Sammlung Britischer Eisenerze von S. H. Blackwell auf der Weltausstellung von 1851 fanden sich zwei mit „Bloxwich“ bezeichnete Eisensteinstufen vor. Die hier analysirte Stufe hatte die gewöhnliche hellbraune Farbe vieler Thoneisensteine; während die andere ein Kohleneisenstein war, von dem indessen keine vollständige Analyse gemacht worden ist. Sie enthielt 25,34 Proc. Eisen und nicht weniger als 30,17 Proc. organische Substanz. Dieser Eisenstein kommt nur in dem nördlichen Theile des Kohlenfeldes von Süd-Staffordshire vor (nördlich von dem grossen Bentley-Sprunge). Uebrigens kommt auch noch ein als „Brownstone“ bezeichneter Eisenstein hin und wieder bei Dudley unter dem Gubbin-Rubble vor. Derselbe ist aber weder analysirt, noch auch sonst chemisch geprüft worden.

42. Red Shag von Shelton Kohlengrube zu Hanley und Apedale bei Newcastle-under-Lyne in Staffordshire (Gruppe 7). Die Probe zur Analyse wurde in der gewöhnlichen Weise aus Stufen von den genannten Orten zubereitet. Dies Erz enthält hinreichende Mengen bituminöser Substanz, um als wahrer Kohleneisenstein angesprochen werden zu können. Kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall liess sich in einer Lösung von 780 Grains Erz entdecken.

43. Gutter Mine von Shelton Kohlengrube in Staffordshire (Gruppe 7). Das Erz bestand aus abwechselnden Lagen von Thoneisenstein, kohligter Substanz und fossilen Muscheln. Auch wurde darin eine kleine Menge Zinkblende gefunden. Die zur Analyse verwandte Probe wurde aus einem Querschnitte sämtlicher Schichten hergestellt. Deutliche Spuren Blei und Kupfer fanden sich in einer Lösung von 760 Grains Erz.

44. Red Mine von Apedale bei Newcastle-under-Lyne in Staffordshire (Gruppe 7). Das Erz besteht aus dünnen Lagen verschiedener Schattirungen von Dunkelbraun und kann richtig als Blackband-Eisenstein bezeichnet werden. Sehr kleine Krystalle von Bleiglanz und Zinkblende zeigten sich sparsam eingesprengt. Es fand sich kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall in einer Lösung von 670 Grains Erz. Das Erz wird im gerösteten Zustande seit langer Zeit in bedeutenden Mengen nach Süd-Staffordshire verfahren.

45. Bassey Mine von Foley- und Shelton-Kohlengrube und von Apedale bei Newcastle-under-Lyne in Staffordshire (Gruppe 7). Die analysirte Probe wurde in gewöhnlicher Wahl aus Stufen von den genannten Orten vorbereitet. In den Stufen von der zuletzt genannten Localität fanden sich sehr kleine Zinkblende-Krystalle. Kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall liess sich in einer Lösung von 1180 Grains Erz nachweisen.

46. Cannel Mine von Apedale bei Newcastle-under-Lyne in Staffordshire (Gruppe 7). Das Erz war von sehr schwachen Adern kohlen-sauren Kalkes durchzogen. Eine äusserst geringe Spur Kupfer fand sich in einer Lösung von 750 Grains Erz.

47. Pennystone von Shelton-Kohlengrube in Staffordshire (Gruppe 7). Es enthielt Zinkblendekrystalle. Kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall liess sich in einer Lösung von 765 Grains Erz nachweisen.

48. Deep Mine von Foley- und Shelton-Kohlengrube und von Apedale in Staffordshire (Gruppe 7). Die analysirte Probe war in der gewöhnlichen Weise von Stufen aus jedem der genannten Orte hergestellt worden. Das Erz von dem zweiten Fundort enthielt sehr kleine Krystalle von Zinkblende und Kupferkies. In den Erzstufen von den beiden anderen Fundorten fanden sich Spalten, angefüllt mit grauweissem Thonerdesilicathydrat und kohlen-saurem Kalk. Ausserordentlich geringe Spuren Kupfer und Blei wurden in einer Lösung von 1100 Grains Erz entdeckt.

49. Chalky Mine von Foley- und Shelton-Kohlengrube und von Apedale in Staffordshire (Gruppe 7). Die analysirte Probe war in der gewöhnlichen Weise aus Stufen von den genannten Fundorten hergerichtet worden. In der ersten Art fanden sich sehr kleine Krystalle von Zinkblende und Schwefelkies; die zweite enthielt weisse und gelblich-graue schwache krystallinische Adern, hauptsächlich aus kohlen-saurem Kalk bestehend; in der dritten waren Spalten vorhanden, welche mit weissem pulverförmigem kiesel-saurem Thonerdehydrat gefüllt, zum Theil von Eisenoxyd gefärbt waren und auch Zinkblende einschlossen. Ausserst geringe Spuren Kupfer und Blei fanden sich in einer Lösung von 1093 Grains Erz. Uebrigens scheinen Stufen derselben Lagerstätte aber von verschiedenen Orten merklich in ihrer Zusammensetzung von einander abzuweichen, und es würde deshalb wohl besser gewesen sein, einzelne ausgesuchte Stücke statt einer Durchschnittsprobe zu analysiren; indessen war von Herrn K. Blackwell die Auswahl derartig getroffen worden, weil eine Durchschnittsprobe für die Eisenerksbesitzer nützlicher erschien.

49 a. Chalky Mine von den Goldendale-Eisenhütten bei Stoke-upon-Trent in Staffordshire (Gruppe 7). Dieser Eisenstein ist in dem Arsenal zu Woolwich analysirt worden (Gusseisenexperimente S. 66).

49 b. Eisenstein von Bedworth in Warwickshire (Gruppe 8). Die Analyse dieses Erzes, welches in bedeutenden Mengen in Süd-Staffordshire verschmolzen wird und ein ausgezeichnetes Eisen geben soll, wurde vor vielen Jahren vom Verfasser selbst analysirt.

50. Black Flats aus Shropshire (Gruppe 8). Eine sehr kleine Menge des darin enthaltenen Eisens befand sich im Zustande des Oxydes. Kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall liess sich in einer Lösung von 820 Grains Erz entdecken.

51. Blue Flats von Donnington Wood in Shropshire (Gruppe 8). Die analysirte Probe war aus zwei Stufen hergestellt worden, deren eine Zinkblende, deren andere einige dünne Ueberzüge von Schwefelkies enthielt. Schwefelzink und eine entschiedene Spur Kupfer fanden sich im Erze.

52. White Flats von Donnington Wood in Shropshire (Gruppe 8). Eine sehr geringe Spur eines röthlichen Metalls, die zu klein für genaue Bestimmung, indessen wahrscheinlich Kupfer war, wurde in einer Lösung von 480 Grains Erz entdeckt.

53. Pennystone von Donnington Wood in Shropshire (Gruppe 8). Die zur Analyse benutzte Stufe war kuglig und zeigte Contractionsspalten, welche mit schwefelsaurem Baryt theils in weissen Krystallen, theils in pulverförmigem Zustande gefüllt waren. Kleine Theilchen Eisenkies waren hier und dort auf der Oberfläche der Schwerspathkrystalle und in den inneren Hohlräumen des Eiseneins zerstreut. Jene Krystalle wurden analysirt und ergaben folgende Zusammensetzung:

	1.	2.
Schwefelsaurer Baryt . . .	98,52	98,40
Kieselsäure . . . . .	0,86	
Thonerde . . . . .	0,20	
Eisenoxyd . . . . .	Spur	
	99,58.	

Auch das weisse Pulver wurde im Wesentlichen aus schwefelsaurem Baryt bestehend gefunden, indessen war es schwer, dasselbe ganz von kleinen Partikeln anhaftenden Eisensteins zu befreien, so dass bei einer Analyse desselben die Bestandtheile des Erzes mehr hervortreten als bei der der Krystalle.

54. Pennystone von Donnington Wood in Shropshire (Gruppe 8). Eine sehr kleine Spur eines weissen dehnbaren Metalls von zu geringer Menge, um es genau zu bestimmen, fand sich in einer Lösung von 300 Grains Erz.

55. Pennystone von Madeley Court in Shropshire (Gruppe 8). Das Erz enthielt schwache, mit einem pulverförmigen Thonerdesilicat erfüllte Adern, worin einige Eisenkieskrystalle gefunden wurden. Eine sehr kleine Menge Eisen war als Oxyd vorhanden. Kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall liess sich in einer Lösung von 445 Grains Erz nachweisen.

56. Crawstone von Madeley Wood in Shropshire (Gruppe 8). Das Erz war von Adern weissen Kalkspaths durchzogen, welcher eine geringe Menge kohlensauren Eisenoxyduls enthielt. Im Erz fand sich keine merkliche Menge Eisenoxyd. Eine Spur Blei war im Zustande des Bleiglanzes vorhanden.

57. Spotted Vein Mine von Blaenavon in Monmouthshire (Gruppe 10). Sehr geringe Spuren Kupfer und Blei wurden in einer Lösung von 905 Grains Erz nachgewiesen.

58. Three-Quarter Balls von Blaenavon in Monmouthshire (Gruppe 10). Sehr geringe Spuren Kupfer und Blei wurden in einer Lösung von 70 Grains Erz gefunden.

58 a. Dies Erz wurde im Arsenal von Woolwich unter dem Namen Ball Mine analysirt (Blaubuch S. 148).

59. Black Pins von Blaenavon in Monmouthshire (Gruppe 10). Eine geringe Spur Kupfer wurde in einer Lösung von 900 Grains Erz gefunden.

59 a. Black Pins von der Blaenavon-Eisenhütte. Es wurde im Arsenal zu Woolwich analysirt (Blaubuch S. 148).

59 b. Pwll Llacca von der Blaenavon-Eisenhütte (Gruppe 10).

59 c. Bottom Vein von der Blaenavon-Eisenhütte (Gruppe 10). Es wurde im Arsenal zu Woolwich analysirt (Blaubuch S. 148).

59 d. Grey Vein von der Blaenavon-Eisenhütte (Gruppe 10) (Blaubuch S. 148).

60. Spotted Vein Mine (Balls) von Pontypool in Monmouthshire (Gruppe 10). Das Erz war mit ziemlich starken Adern von Braunspath (kohlen-

saurem Eisenoxydul und Kalk) durchzogen. Eine entschiedene Spur Kupfer liess sich in einer Lösung von 200 Grains Erz nachweisen.

61. Meadow Vein Mine von Pontypool in Monmouthshire (Gruppe 10). Ausserordentlich geringe Spuren Kupfer und Blei fanden sich in einer Lösung von 740 Grains Erz.

62. Three Cakes, Meadow Vein Mine von Pontypool in Monmouthshire (Gruppe 10). Eine Spur Kupfer wurde in einer Lösung von 600 Grains Erz nachgewiesen.

63. Black Pin Mine (Middle Pin) von Pontypool in Monmouthshire (Gruppe 10). Eine entschiedene Spur Kupfer wurde in einer Lösung von 234 Grains Erz nachgewiesen.

64. Black Band von Pontypool in Monmouthshire (Gruppe 10). Spuren Silber und Kupfer fanden sich in einer Lösung von 600 Grains Erz. Dick entdeckte das Silber auf nassem Wege, ohne die leiseste Ahnung von dessen Vorkommen zu haben, indessen soll dieses Factum schon früher bekannt gewesen und der Silbergehalt auf 0,0015 Proc. angegeben sein.

65. Rosser Vein Mine von Dowlais bei Merthyr-Tydvil in Glamorganshire (Gruppe 10). Diese und die mit Nr. 65, 66, 67, 68 und 69 bezeichneten folgenden Analysen sind von Edward Riley auf Dowlais-Eisenhütte ausgeführt.

66. Little Blue Vein von Dowlais bei Merthyr-Tydvil in Glamorganshire (Gruppe 10). Die analysirte Probe war aus einer Mischung gleicher Gewichtstheile der vier das Flötz zusammensetzenden Bänke vorgerichtet worden. Spuren Kupfer fanden sich in einer Lösung von 500 Grains des Erzes.

67. Lumpy Vein von Dowlais bei Merthyr-Tydvil in Glamorganshire (Gruppe 10). Die analysirte Probe war aus einer Mischung gleicher Gewichtstheile der drei das Flötz zusammensetzenden Bänke vorgerichtet worden.

68. Gwr-Hyd Mine von Dowlais bei Merthyr-Tydvil in Glamorganshire (Gruppe 10).

69. Black Band von Dowlais bei Merthyr-Tydvil in Glamorganshire (Gruppe 10).

70. Sulphury Mine von Cwm Avon in Glamorganshire (Gruppe 10). Das Erz steht in hohem Rufe. Es kommt in drei Bänken vor, deren durchschnittliche Gesamtmächtigkeit 7 Zoll beträgt. Die analysirte Probe war aus gleichen Gewichtstheilen jeder der drei Arten zusammengesetzt worden. Eine Spur Kupfer fand sich in einer Lösung von 800 Grains Erz.

71. White Pins, zuweilen Coedfalda Mine genannt, von Ystalyfera in Glamorganshire (Gruppe 10). Dieses Flötz besteht aus zwei Bänken, von denen gleiche Gewichtstheile zur Herstellung der analysirten Probe verwendet wurden. Eine Spur Blei fand sich in einer Lösung von 910 Grains Erz.

72. Cheese Mine von der Ystalyfera-Eisenhütte (Gruppe 10). Es bestand aus Kugeln von dunkelgrauer Farbe, welche von zahlreichen Adern kalkigen Braunspaths mit wenigen Quarzkrystallen durchzogen waren. Es wurde im Arsenal zu Woolwich analysirt (Blaubuch S. 136).

73. Worthington's Black Band von Lancaich bei Quaker's Yard in Glamorganshire (Gruppe 10). Die Analyse ist auf der Dowlais-Eisenhütte von E. Riley angestellt worden.

74. Black Band von Abercarn in Monmouthshire (Gruppe 10). Das Erz war von graubrauner Farbe und enthielt Blättchen Kohle und Ueberzüge von Schwefelkies in einzelnen Klüften. Es ist von W. Ratcliffe für den verstorbenen E. Rogers zu Abercarn analysirt worden.

75. Black Band von Gwendraeth Valley bei Llanelly in Glamorganshire (Gruppe 10).

76. Catshole-Eisenstein von Saundersfoot in Pembrokeshire (Gruppe 10). Es fanden sich Kalkspath- und Schwefelkieskrystalle darin. Kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall konnte in einer Lösung von 150 Grains Erz nachgewiesen werden. Es ist von W. Ratcliffe für E. Rogers in Abercarn analysirt worden.

77. Kilvelgy-Eisenstein von Saundersfoot in Pembrokeshire (Gruppe 10). Auf den Klüften fand sich Schwefelkies. Kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall liess sich in einer Lösung von 150 Grains Erz nachweisen. Es ist von W. Ratcliffe für E. Rogers in Abercarn analysirt worden.

#### Tabelle VII. Thoneisensteine aus dem Lias.

1. Aus Cleveland in Yorkshire (Gruppe 5). Das Erz ist im Wesentlichen ein erdiges kohlen-saures Eisenoxydul von grünlichgrauer Farbe. Es besteht aus unregelmässig vertheilten, kleinen oolitischen Concretionen. Die grosse Menge in Chlorwasserstoffsäure löslicher Kieselsäure ist auffallend; eine beträchtliche Menge davon scheint in Verbindung mit Eisenoxydul und Eisenoxyd zu stehen und damit die gewöhnlich als grünes Eisensilicat bezeichnete Verbindung zu bilden. Wenn ein Stück Erz in Chlorwasserstoffsäure digerirt wird, bis alles lösliche entfernt ist, so bleibt ein Rückstand von der ursprünglichen Form des angewendeten Stückes. Derselbe ist ausserordentlich leicht und zerfällt zu Pulver, wenn er nicht sehr vorsichtig behandelt wird; wirkt verdünnte kaustische Kalilauge darauf ein, so löst sich das kieselige Skelett, welches die oolitischen Concretionen enthalten, vollständig auf, und es bleibt eine unlösliche Substanz zurück, welche mit Wasser geschlemmt eine kleine Zahl mikroskopisch krystallinischer Theilchen giebt; einige der letzteren sind weiss und bestehen aus Quarz, während andere von schwarzer Farbe im Wesentlichen aus Titansäure zusammengesetzt sind. Diese sind von Professor Miller im Cambridge näher geprüft, und es zeigte sich, dass die Winkel der spitzen Pyramiden denen des Anatas entsprächen. Kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall liess sich in einer Lösung von etwa 1200 Grains Erz nachweisen. Von den 1,64 unlöslichen Rückstandes lösten sich 0,98 verdünnter kaustischer Kalilauge.

2. Von South Bank Furnaces bei Middlesboro'-on-Tees in Yorkshire (Gruppe 5). Das Erz war im Wesentlichen von derselben Art, wie das vorhergehende. Es war matt grün von Farbe und enthielt reichlich oolitische Concretionen, einige Belemniten und andere fossile Reste. Einzelne Krystalle von Quarz, Zinkblende und wahrscheinlich Titanit fanden sich bei der Untersuchung des Erzes. Es wurde kein merklicher Gehalt an Schwefel, noch ein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall gefunden.

3. Von den Belmont-Gruben zu Stockton-Eisenhütte bei Cleveland in Yorkshire (Gruppe 5). Das untersuchte Erz war zwar dichter und kompakter als Nr. 1 und 2, sonst aber ähnlich.

4. Rosedale-Eisenstein von Rosedale Abbey in Yorkshire (Gruppe 5). Er ist blauschwarz von Farbe, magnetisch und polar. Die Analyse ist von John Atkinson, Chemiker auf der Clarence-Eisenhütte, gemacht und aus einem Aufsatz von Crowder über die Eisensteine von Rosedale, Whitby und Cleveland, dem Edinburgh New Philosophical Journal, 5. p. 40, 1857, entnommen.

5. Rosedale-Eisenstein von Rosedale Abbey in Yorkshire (Gruppe 5). Er ist dem vorigen bis auf die Farbe, welche hell blaugrau ist, ähnlich; aber an dem Aeussern zeigte sich Spuren atmosphärischer Oxydation und eine braune

Farbe. a. zeigt die Zusammensetzung des inneren, b. des äusseren Theils. Die Analysen sind von E. C. Northcott (Op. cit. S. 42) angestellt worden. Von zwei in des Verfassers Laboratorium von Smith probirten Stufen enthielt die blauschwarze Varietät 39,38 Proc., die bläulichgraue 38,45 Proc. Eisen.

6. a, b, c. Main Seam von Eston Nab (Gruppe 5). Das Flötz ist 12 bis 17 Fuss mächtig und ohne taube Zwischenmittel. Die Analysen sind von Crowder (Op. cit. S. 49). a ist aus dem oberen Theil des Lagers, c aus dem unteren, b von einem Zwischentheile, näher der Sohle als dem Dache; a wird als zimmetfarbig und aus oolitischen Körnern bestehend geschildert, b als dunkel blaugrün, c als hart, dicht, olivengrün, ohne Fossilien.

7. a, b, c. Eisenstein von Hutton-Low-Cross (Gruppe 5). Die Analysen sind von Crowder (Op. cit. S. 50). Es stellen die Analysen a, b, c die Zusammensetzung des Lagers im oberen, mittleren und unteren Theile dar; a wird als grau, hart, dicht, schwer und mit sehr wenigen oolitischen Körnern; b und c als ein weiches Gestein von unebenem Bruche und mit vielen oolitischen Körnern beschrieben.

8. a, b. Upleatham-Eisenstein (Gruppe 5). Die Analysen sind von Crowder (Op. cit. S. 50). a ist von der Sohle, b von einem mittleren Theile des Lagers; a wird beschrieben als dunkelgrün von Farbe, dicht, ohne oolitische Körner; b als zusammengesetzt aus weissen, durch ein grünes Cement zusammengekiteten Körnern, durchsetzt von Grünstein (greenstone) ohne oolitische Körner. Das Verhältniss der Phosphorsäure in b erscheint sehr gering und eine Bestätigung dieser Angabe würde wünschenswerth sein. Auch erscheint ein anderer Punkt auffallend: Es wird eine Analyse von dem hangendsten Theil des Lagers mitgetheilt, welcher als zimmetfarben, zerreiblich und mit oolitischen Körnern beschrieben wird; hierin wird nur eine Spur Eisenoxyd angegeben, während man doch als naturgemäss voraussetzen sollte, dass das Erz in diesem Theil des Lagers am meisten Oxyd enthalte.

9. a, b. Normanby-Eisenstein (Gruppe 5). Das Lager der Normanby-Grube ist etwa 11 Fuss mächtig. Die Analysen sind von J. Pattinson auf Clarence-Eisenhütte angestellt worden. a giebt ein Mittel von der Zusammensetzung der oberen 3 Fuss, b von der der 8 unteren Fuss der Mächtigkeit (Op. cit. S. 51). a wird als lauchgrün (sage-green), dicht, von unebenem Bruch, einige Muscheln, aber sehr wenig oolitische Körner enthaltend, beschrieben; b als hell bläulichgrün, angefüllt mit oolitischen Körnern.

10. Avicula-Schicht von Grosmont in Yorkshire (Gruppe 5).

11. a, b, c. Dogger-Schicht von Grosmont in Yorkshire (Gruppe 5).

12. Pecten-Schicht von Grosmont in Yorkshire (Gruppe 5). Dies und die unter Nr. 10 und 11 mitgetheilten Beispiele kommen von dem Besitthum der Herren Bagnall. Phosphorsäure scheint hier in weit geringerem Verhältniss gegenwärtig zu sein, mit Ausnahme von Nr. 12, als in den gewöhnlichen Lias-Eisensteinen von Yorkshire. Die folgende Uebersicht giebt ein Bild des Vorkommens in der Grosmont-Grube.

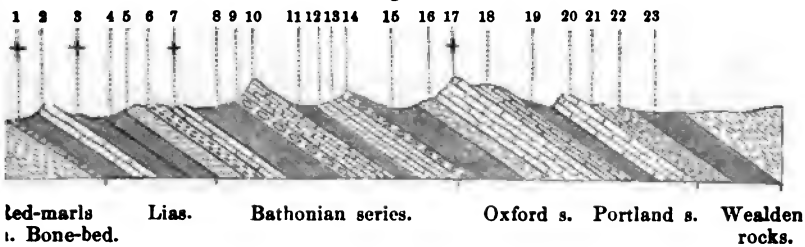
1. Oberfläche: Ackerkrume und Thon . . . . .	12 Fuss	—	Zoll engl.
2. Baustein . . . . .	25	"	— " "
3. Mergel und Schiefer . . . . .	24	"	— " "
4. Baustein . . . . .	15	"	— " "
5. Mergel . . . . .	8	"	2 " "
6. Kohle . . . . .	—	"	10 " "
7. Mergel . . . . .	8	"	— " "
8. Baustein . . . . .	15	"	— " "

Latus . . . 108 Fuss — Zoll engl.

	Transport . . .	108	Fuss	—	Zoll engl.
9.	Oolithischer Eisenstein (Hauptflötz) . . .	15	"	—	"
10.	Alaunschiefer . . .	185	"	—	"
11.	Jet <sup>1)</sup> Gestein . . .	24	"	—	"
12.	Hartes Gestein (sulphur rock) . . .	42	"	—	"
13.	Dacheisenstein . . .	—	"	10	"
	Schiefer . . .	1	"	4	"
	Schwache Eisensteinlage	—	"	6	"
	Sohleneisenstein . . .	1	"	8	"
14.	Schiefer . . .	3	"	6	"
15.	Dogger-Eisenstein . . .	—	"	10	"
16.	Schiefer . . .	4	"	—	"
17.	Dogger-Eisenstein . . .	—	"	8	"
18.	Hartes Gestein mit Dogger-Eisenstein . . .	12	"	—	"
19.	Dogger-Eisenstein . . .	—	"	10	"
20.	Hartes Gestein . . .	24	"	—	"
21.	Dachstein . . .	—	"	10	"
	Blauer Schiefer . . .	—	"	6	"
	Drei getrennte Eisensteinlager, genannt Thick lift . . .	1	"	—	"
	Thin lift Eisenstein . . .	—	"	9	"
	Bottom lift Eisenstein . . .	—	"	7	"
22.	Blauer Schiefer . . .	1	"	6	"
23.	Dogger-Eisenstein . . .	—	"	9	"
24.	Taubes Gestein . . .	30	"	—	"
25.	Feuerfester Thon . . .	4	"	—	"
26.	Taubes Gestein und Mergelschiefer . . .	100	"	—	"
In Summa . . .		564	Fuss	1	Zoll engl.

Zur Uebersicht der allgemeinen geologischen Stellung der wichtigen Eisensteinvorkommnisse der englischen Jura- und Liasformation lassen wir eine allgemeine, dem Lehrbuch der Geologie von Vogt entnommene, ideale Uebersicht der Schichten folgen, bei welcher die vorzüglich Eisenerz enthaltenden mit + markirt sind.

Fig. 5.



led-marls Lias. Bathonian series. Oxford s. Portland s. Wealden  
 1. Bone-bed. rocks.  
 Lower Lias-shale. North-Lincolnshire-Erz. 2 Blue and White Lias. 3 Iron and  
 Marlstone. Erz von Cleveland, Eston, Upleatham, Normanby und Hutton. 4 Upper  
 Lias-shale. 5 Marly-sandstone. 6 Ferrugineous beds. 7 Inferior Oolite. Dogger-  
 Eisenstein. 8 Fullers-earth. 9 Stonesfield-plates. 10 Great-Oolite. 11 Bradford-  
 clay. 12 Forest-marble. 13 Corn-brash. 14 Kelloway-rocks. 15 Oxford-clay.  
 16 Calcareous-grit. 17 Coral-rag. Erz von Westbury. 18 Oxford-Oolite. 19 Kim-  
 meridge-clay. 20 Portland-lime-stone. 21 Purbeck-beds. 22 Hastings-sands.  
 23 Weald-clay.

<sup>1)</sup> Jet ist die besonders an der Küste geförderte, zu Schmuckgegenständen verarbeitete Kohle.

**Vermessung** Gemäss der **Minerals-Statistik** für 1863 von R. Hunt sind in England, Schottland und Irland folgende Mengen Eisenerz gefördert worden.

Grafschaft.	Erzgruppe.	M e n g e.			B e m e r k u n g e n.
		Tons. engl.	Cwts. engl.	Centner. preuss.	
Cornwall . . . . .	11	18,975	19	385,212	Braun- und Spatheisenstein.
Devonshire . . . . .	11	7,014	—	142,384	Brauneisenstein.
Somersetshire . . . . .	11	34,709	—	704,593	Hauptsächlich Spatheisenstein, nämlich 23,582 Tons von Brendon hills.
Gloucestershire . . . . .	10	127,497	—	2,588,189	Hiervon 121,397 Tons Brauneisenstein aus dem Kohlenkalk des Forest of Dean.
Wiltshire . . . . .	9 u. 12 (?)	72,612	—	1,474,024	Brauneisenstein von Westbury und Heywood.
Hampshire . . . . .	12	1,400	—	28,420	Eisensand von der Insel Wight.
Oxfordshire . . . . .	9 u. 12	4,803	—	97,501	Brauneisenstein von Fawler und Charlbury.
Northamptonshire . . . . .	9	126,587	—	2,569,716	desgl. v. Duston, Gayton u. Wellingborough.
Lincolnshire . . . . .	9	69,618	2	1,413,254	desgl. von Brigg und Kirtton.
Shropshire . . . . .	8	247,200	—	5,018,160	Hiervon 247,000 Tons Thoneisenstein der Steinkohlenf.
Warwickshire . . . . .	8	12,600	—	253,750	Thoneisenstein der Steinkohlenformation.
North Staffordshire . . . . .	7	681,809	—	13,840,723	1/6 Thoneisenstein und 4/5 Brauneisenstein.
South „ . . . . .	8	850,000	—	17,255,000	Thoneisenstein der Steinkohlenformation.
Derbyshire . . . . .	6	350,500	—	7,115,150	Thoneisenstein der Steinkohlenformation.
Yorkshire (North Riding . . . . .	5	2,553,805	18	51,942,260	Cleveland-Erz.
Yorkshire (West „ . . . . .	6	475,000	—	9,642,500	Thoneisenstein der Steinkohlenformation.
Lancashire . . . . .	4	656,642	13	13,370,446	Rotheisenstein des Kohlenkalks.
Cumberland . . . . .	3 u. 4	690,974	15	14,026,787	Hiervon 690,083 Tons Rotheisenstein des Kohlenkalks bei Whitehaven, das Uebrige Brauneisenstein derselben Formation von Alston Moor.
Northumberland u. Durham . . . . .	2 u. 3	125,000	—	2,537,500	Spatheisenstein aus dem Kohlenkalk und Thoneisenstein der Steinkohlenformation.
North Wales . . . . .	7	26,282	—	574,125	Hauptsächlich Thoneisenstein der Steinkohlenformation.
South „ . . . . .	10	420,017	10	8,526,346	Hiervon circa 365,000 Tons Thon- und Kohleneisenstein der Steinkohlenformation, das Uebrige Brauneisenstein, hauptsächlich von Llantrissant.
Schottland . . . . .	1	1,500,000	—	30,450,000	Hauptsächlich Thon- und Kohleneisenstein der Steinkohlenformation.
Irland . . . . .	—	31,473	1	642,002	Thon- und Brauneisenstein.



## II. Deutschland.

### A. Königreich Preussen.

Während sich auch in Preussen die Eisenerze in den sämtlichen Formationen von den krystallinischen Schiefern bis zu den noch fortdauernden Bildungen finden, so ist ihre Vertheilung doch eine ganz andere als in England. Das Steinkohlengebirge ist verhältnissmässig arm daran; demselben gehören nur wenige Erze an, dagegen ist die Devonische, die Keuper- und die Tertiärformation ungemein reich, und auch die allerjüngsten Formationen tragen nicht unwesentlich zum Material für die Eisenerzeugung bei <sup>1)</sup>.

Das Vorkommen derselben soll gruppenweise von Osten nach Westen fortschreitend geschildert werden.

#### a. Die östlichen Provinzen.

##### 1. Die Steinkohlen- und Trias-Erze Oberschlesiens.

a) Das ober-schlesische Steinkohlengebirge, welches in einem breiten Rücken zwischen Zabrze und Myslowitz, sowie in kleineren Gebieten, besonders südlich davon zwischen Nikolai und Belk, und zwischen Pietze und Byrdultau zu Tage tritt, ist in seinem Hauptgebiete arm an Eisenerzen. Es treten gutartige und reiche thonige Sphärosiderite in oft gelbmässige Lager bildenden Nieren bei Ruda, Kattowitz und hauptsächlich in der östlichen Hälfte des Hauptsteinkohlengebiets auf, so bei Myslowitz, Kattowitz und Zalenze, welches letztere Erze für die fiskalischen Eisenwerke liefert; verhältnissmässig reicher ist die südlichere, kleinere Kohlenablagerung von Nicolai bei Orzesze.

b) Diese Armuth des productiven Steinkohlengebirges an Eisen wird glücklicher Weise durch den Reichthum der sich nördlich an dasselbe anschliessenden Triasformation mit ihren beiden Unterabtheilungen, dem Muschelkalk und dem Keuper, aufgewogen. Der Muschelkalk streckt sich in einem breiten Rücken von der Grenze über Tarnowitz und Gr. Strehlitz bis Krappitz an der Oder. Die Eisenerzvorkommnisse sind hauptsächlich an die Grenzen des liegenden und mittleren Gliedes dieser Formation, des Sohlenkalks und Dolomits, geknüpft, obwohl sie sich sowohl auf dem ersteren als auf dem letzteren auftreten. Sie bilden sackförmige und nesterförmige, unregelmässige Lager und Kluftausfüllungen von der verschiedensten Ausdehnung und Mächtigkeit. Letztere reicht zuweilen 40 Fuss, wird aber meist von ersterer übertroffen.

---

<sup>1)</sup> Das Vorkommen der Eisenerze des Zollvereins, nach den Formationen geordnet, in Viebahn, Statistik, I. S. 728 u. ff. von Herrn von Dechen.

b) Ein ganz ähnliches Vorkommen, welches aber dem braunen Jura uzurechnen ist, dem früher alle diese Eisensteinvorkommnisse beigezählt wurden, findet sich zwischen Bodzanowitz und Stirnalitz an der Landesrenze.

Alle diese älteren Formationen treten nur zungen- und inselartig aus der Bedeckung jüngerer Bildungen hervor, welche theils der Tertiär- und diluvial-Zeit angehören, theils noch neuerer Entstehung sind.

c) Die Tertiärformation ist an einigen Stellen gleichfalls eisenerzhaltend, und es sind in dieser Beziehung von Wichtigkeit erstens nördlich der Muschelkalkzone die Vorkommnisse in der Nähe der Kreuzburgerhütte bei Dammratsch, Krogulnow, Schwarzwasser, zweitens auf dem linken Ufer der Oder die freilich nicht so bedeutenden Lagerstätten bei Falkenberg, drittens südlich des Muschelkalkrückens die Erze zwischen Kiefernfeld und Rauden sammt den weiter nach Ratibor zu sporadisch auftretenden<sup>1)</sup>. Sie gehören sämmtlich den obersten Gliedern der Tertiärformation an, und unterscheiden sich hinsichtlich ihres Vorkommens und ihrer Beschaffenheit wenig von den Eisenerzen der Keuper- und Juraformation, mit der Einschränkung, dass thoniger Brauneisenstein vorherrschend ist.

Schliesslich ist noch zu bemerken, dass die jüngsten Gebilde von Oberschlesien häufig Raseneisenstein führen, welcher indessen nur in einigen Gegenden, z. B. bei Kreuzburgerhütte, Bedeutung gewinnt und sich mit der später zu beschreibenden dem Flachlande angehörigen Vorkommnisse anschliesst.

### 3. Steinkohlengebiet von Waldenburg.

In der Waldenburger Steinkohlenmulde tritt Eisenstein häufig, aber meist vereinzelt und unzusammenhängend auf<sup>2)</sup>.

Kohleneisenstein findet sich auf zwei Punkten, vorzüglich auf der milie-Anna-Grube bei Gablau, in einem aus zwei Bänken bestehenden, etwa 33 Zoll mächtigen Flötze; körniger Spatheisenstein auf zwei Gruben in der Schwarzwaldau von untergeordneter Bedeutung; und Thoneisenstein auf vielen (zusammen etwa 13) Gruben. Der letztere tritt in Gestalt von Knollen (hier Wacken genannt) theils in Flötzmitteln oder im Hangenden und Liegenden von Kohlenflötzen eingelagert auf, selten in zusammenhängenden Lagen. Die Stärke der Knollen wechselt von wenigen bis zu 1 Zoll Durchmesser.

---

<sup>1)</sup> Letzterer District ist zwar local ganz getrennt von den anderen Vorkommnissen dieser Gruppe 2 c, ihre geringe Bedeutung aber schien die Bezeichnung als besondere Gruppe überflüssig zu machen. — <sup>2)</sup> Wochenschrift des Schlesisch. Vereins Berg- u. Hüttenwesen 1859. S. 297.

#### 4. Die krystallinischen Gesteine der Sudeten.

Die krystallinischen Gesteine der Sudeten, namentlich die krystallinischen Schiefer, besitzen an vielen Stellen nutzbare Eisenerzlagerstätten von Bedeutung, aber unter denen, die durch Bergbau ausgebeutet werden, sind nur folgende hervorzuheben.

a. Die Magneteisensteine von Schmiedeberg im Hirschberger Kreise<sup>1)</sup>. Sie kommen auf 10 bis 12 Lagern wechselnder, aber bis zu 2 Lachter steigender Mächtigkeit vor; setzen sämmtlich in einer den Granit mantelförmig umgebenden Gneisszone in Verbindung mit Hornblendeschiefen und Granatgesteinen auf und sind schon seit sehr alten Zeiten Gegenstand des Bergbaues.

b. Magneteisenerz mit Brauneisenstein im Glimmerschiefer bei Johannisberg und Schreckendorf, Rotheisenstein in denselben Gesteinen bei Keilendorf und Reinerz im Kreise Glatz, und Brauneisenstein an der Grenze des Serpentin in Stöcken bei Köpprich und auf einem Gange im Glimmerschiefer zu Heudorf.

c. Rotheisenstein von Willmannsdorf und Pombsen bei Jauer, welcher lagerförmig im Thonschiefer auftritt.

#### 5. Eisenerze des Berglandes der Provinz Sachsen.

Die krystallinischen Schiefer und die älteren Sedimentformationen des Harzes und des Thüringer-Waldes sind reich an Gängen von Magnet-, Roth-, Spath- und Brauneisenstein, aber auch hier sind sie wegen geringer Verwerthung in Folge mangelnden Brennmaterials von verhältnissmässig geringer Bedeutung.

Am Harze führt die silurische Formation bei Dankerode (südlich Harzgerode) Spatheisensteingänge, bei Greiffenhagen und bei Schwenda (Kreis Sangerhausen) Lagerstätten von thonigem Braun- und mulmigem Rotheisenstein; die mittlere devonische Formation führt reiche Lager mit Rotheisenstein, welcher zum Theil am Ausgehenden in Brauneisenstein umgewandelt ist, am Büchenberge in der Gegend nördlich von Elbingerode<sup>2)</sup>.

Am Thüringer Walde findet sich in den krystallinischen Gesteinen Magneteisenerz und Rotheisenstein lagerförmig im Kreise Schleusingen zwischen Schmiedefeld und Vesser, Rotheisenerz gangförmig im Symit zwischen Schmiedefeld und Stützerbach, Brauneisenerz ebenso im Granit und Porphyry bei Gethles. Der Zechstein des Ziegenrucker Kreises ist reich an Lagern von Spath- und Brauneisenstein, welche bei Kamsdorf ihre grösste Entwicklung erlangen.

<sup>1)</sup> Vergl. den Aufsatz des Bearbeiters in der deutschen geol. Zeitschr. Bd. XI, 399 u. f. — <sup>2)</sup> Vergl. Hannover und Braunschweig.

### Raseneisenerze des Flachlandes der östlichen Provinzen.

In dem ganzen Flachlande der preussischen Provinzen kommt Raseneisenerz in ungemein weiter Verbreitung vor, von verschiedener Güte, bald reich, von schwarzem und glänzendem Bruche, als sogenanntes eisernes Erz, bald ärmer und erdig, fast ohne Ausnahme mehr oder weniger phosphorhaltig. Die Ausbeute beschränkt sich auf diejenigen Punkte, an welchen entweder hinlängliche Betriebswasserkräfte, oder viel zu selten verwerthbares Waldholz vorhanden, oder wo fossiles Brennmaterial durch nahen Transport zu erlangen ist. So findet er sich reichlich schon in den Flussthälern, welche sich an die erzeichen Gebiete Oberschlesiens anschliessen, an der Malapane, bei Kreuzburgerhütte u. s. w., wird aber in besonderer Wichtigkeit in den flachen Theilen von Niederschlesien im Regierungsbezirk Liegnitz, in den Kreisen Löwenberg, Goldberg, Bunzlau, Rothenburg und Hoyerswerda, zumal in den Niederungen von Queiss, Bober, Neisse, Spree und Elster; besonders auch an der Elster bei Neusalz. Die Strecke zwischen Neusalz und Treuenbritzen, sowohl im Regierungsbezirk Liegnitz als Frankfurt und Potsdam, ist den an Raseneisenstein reichsten Gegenden zu zählen.

Ebenso schliesst sich in der Provinz Sachsen an die eisensteinführenden Berggegenden das rasenerzreiche Flachland in dem Gebiet der Elbe, namentlich an der Elster, einem rechten, und an der Tanger, einem linken Nebenfluss jenes Stromes. Weiter zum Meere hin in den nördlichen Theilen der Provinzen Posen und Brandenburg, sowie in Preussen und Pommern sind ebenso, besonders in den Flussniederungen, zahlreiche Raseneisenerzablagerungen bekannt, werden aber nur an wenigen Punkten gewonnen, so im Kreise Czarnikow in der Provinz Posen, bei Wondollek im Regierungsbezirk Gumbinnen in der Provinz Preussen.

### b. Die westlichen Provinzen.

#### 7. Die Eisensteine des Wesergebirges und des Teutoburger Waldes.

Die Eisensteine, welche in diesen beiden parallelen Gebirgszügen im Regierungsbezirk Minden und dem nördlichsten Theile des Regierungsbezirks Münster auftreten, gehören sehr verschiedenen Formationen an. Sind zu ihnen zuerst die Sphärosiderite zu rechnen, welche in den Alluvialgebilden des rechten Weseruflers vorkommen und z. B. bei Hausberge, nahe der Porta Westphalica, ausgebeutet werden, wo sie sich aus den nahen Juraschichten zusammengeschwemmt, in grosser Menge finden.

In und auf der Kreideformation treten Bohnerze, conglomeratartige und oolitische Brauneisensteine im südlichen Theile des Teutoburger Waldes in Altenbeken, Willebadessen und weiter nördlich bei Gravinghagen auf. Dann sind Eisensteine in den Jura- und Liasschichten vertreten, besonders am südlichen Theil des Teutoburger Waldes und dem Eggegebirge

Althausen, Berghofen und Hörde in der südlichen, und bei Hattingen, Iepel und von dort bis Bochum sowie Werden und Rellinghausen in der mittleren Mulde, während in der nördlichen nur Mühlheim und Essen vorkommen sind. Man kennt sieben bis acht Kohleneisensteinflötze, welche hauptsächlich der unteren, weniger der mittleren Schichtenfolge angehören. Die Mächtigkeit wechselt im Allgemeinen zwischen 10 und 140 Zoll. Oft finden sich in einem Flötze mehrere durch taube Mittel getrennte Linke. Ausserdem kommen auch noch körnige Spatheisensteine als Flötze in der unteren Schichtenfolge vor, welche besonders bei Hattingen bekannt sind und ausgebeutet werden. Die das Steinkohlengebirge im Norden und Osten bedeckenden Kreideschichten führen auch Brauneisenerze, welche z. B. bei Dortmund, Bochum, Essen und Iepel bekannt sind, doch hauptsächlich nur bei Steele gewonnen werden.

#### 10. Die Rotheisensteine von Olsberg und Bredelar.

Südlich von dem Steinkohlengebirge der Ruhr heben sich die Schichten der devonischen Formation hervor, die das Gebirgsland der Provinz Westphalen, das Sauerland und Siegerland zusammensetzen. Sie zerfallen in drei Gruppen, deren oberste, die oberdevonische (Flinz und Kramenzel) ziemlich den Nordrand einfasst. In derselben kommen verbunden mit Schalestein zwischen Hyperit und Kramenzel Rotheisensteine in mächtigen und reichhaltigen Lagern vor, welche sich aus dem waldeckischen Gebiet (Adorf) über die Grenze nach Bredelar und bis Olsberg ziehen, und in einigen kleineren Partien bei Suttrop und Balve fortsetzen. Die Eisensteine sind sehr verschiedener Natur, bald quarzreich und hart, bald silberhaltig, quarzarm und milde. Meist sind sie dicht, treten aber zuweilen in Eisenglanz auf und bilden viele Uebergänge zum eisenschüssigen Kalkstein. Kalkspath, Braunspath, Quarz und Hornstein sind häufige, Schwefel- und Manganerze seltene Begleiter. Die wichtigsten Punkte für ihre Gewinnung befinden sich bei Beringhausen, Bredelar, Giershagen, Messinghausen und Olsberg.

#### 11. Sporadische Vorkommen am Nordrande des Grauwackengebietes.

Von untergeordneter Bedeutung sind die übrigen Eisensteine der oberen und mittleren devonischen- und der Kohlenkalkformation, welche am Nordrande des Grauwackengebietes finden. Es sind zu erwähnen die Braun- und Thoneisensteine in den Zerklüftungen und an den Grenzen des mitteldevonischen (Elberfelder) Kalksteins bei Warstein, welche zum Theil eine sehr bedeutende Mächtigkeit (über 12 Fuss) erreichen, ohne grosse Längenausdehnung zu haben.

Ferner kommen Braun-, Roth- und Thoneisensteine zum Theil als

Lager im mitteldeutschen Schiefer (Lenneschiefer) bei Endorf und Allendorf (am Brachter Gebirge und der Wilden Wiese) von nicht unbedeutender Mächtigkeit (bis 35 Fuss) und Längenerstreckung vor, zum Theil auch als oberflächliche Ablagerungen in Form von Sphärosideriten in Letten, so am Brachter Gebirge. Schliesslich sind Gänge von Rotheisenstein und Eisenglanz im Eifelkalkstein bei Sundwig und Beckum, nicht fern von Iserlohn, von Brauneisenstein im devonischen Kalk bei Wülfrath und an der Grenze von Kalk und Schiefer bei Hochdahl vertreten. Vorkommnisse im Kohlenkalk, braun- und thoneisensteinführende Kontaktlager, z. B. bei Velbert, bilden die Vermittlung mit den in Gruppe 9 beschriebenen Lagerstätten.

## 12. Die Spatheisensteingänge des Siegerlandes.

Das bedeutendste Vorkommen von Eisenstein, und zwar von ausgezeichnetem, manganreichem Spatheisenstein (Stahlstein) und Brauneisenstein, weniger Rotheisenstein, ist das des Siegerlandes und seiner Umgebungen. Die unterdevonischen (Coblenz-) Schichten dieses Gebietes sind durchzogen von einer grossen Zahl zum Theil sehr mächtiger und stockförmig werdender Gänge. Dies grosse Gangnetz erstreckt sich von Varste (südlich Bilstein) bis nach Waldbreitbach (am Wiedbach) von Nord-Ost nach Süd-West auf eine Länge von ca. 10 Meilen bei einer grössten Breite von mehr als 5 Meilen. Es lassen sich mehr als 500 einzelne, grösstentheils Eisenstein, theils aber auch Blei und Kupfererz führende, bald längere, bald kürzere Gänge unterscheiden, die sich zu mehreren Hauptgruppen anordnen, ohne dass der innere geognostische Zusammenhang der einzelnen zu solcher Gruppe gehörigen Gänge gerade nachweisbar, sondern im Gegentheil zuweilen die eine mit der anderen Gruppe durch zwischenliegende Gänge weit inniger verbunden ist. Verfolgt man diese Gruppen von Nordwest nach Südost <sup>1)</sup>, so bietet sich zuerst die Rohnard-Morsbacher-Eisenstein-Gangpartie, welche sich von Rahrbach über Ottfingen, Steeg, Morsbach bis nach Hamm an der Sieg zieht, und welcher sich beinahe in derselben Streichungslinie der Zug von Flammersfeld über Horhausen nach Waldbreitbach am Wiedbach anschliesst. Die wichtigsten, theils Spath, theils Brauneisenstein fördernden Gruben liegen zwischen Rohnard und Ottfingen, ferner bei Morsbach, Steimelhagen, am Thal der Wisse und Wippe, bei Wissen, Hamm, auf der südlichen Fortsetzung bei Horhausen.

Während der zweite Gangzug zwischen Oberhees bis zur Asdorf hauptsächlich Blei-, Zink- und Kupfererze führt, tritt östlich der kurze, aber theilweise zu enormen Gängen entwickelte Müsener Zug auf, zwischen Benolpe, Varste und Müsen. auf ihm befindet sich bei Müsen die weit-

<sup>1)</sup> H. v. Dechen, Geognost. Uebersicht des Regierungsbezirks Arnstadt. d. naturhist. Vereins in Rheinland u. Westphalen. II. S. 117 u. f.

ühmte Grube Stahlberg, welche auf einem über 90 Fuss mächtigen einer Länge von mehr als 140 Fuss als Stock auftretenden Eisenspathge baut, und die Grube Brüche, deren Gang 125 Lachter ohne Ver-  
 rfung fortsetzt.

Von Niedersetzen bis Seelbach (am Trupbach) zieht sich der dritte enstein führende Gangzug, welcher ausgezeichnet ist durch seine Roth-  
 nstein- und Eisenglanzgänge, besonders in dem Theile zwischen Sieg-  
 l unterem Ferndorfthal.

Die beiden folgenden sehr wichtigen Gangzüge, welche beide wesent-  
 h Spatheisenstein auf einer Gangmächtigkeit von 7 bis 27 Fuss führen,  
 brend der zweite nur in seinem südwestlichen Theil Braun- und zuletzt  
 theisenstein hält, beginnen beinahe an demselben Punkte; der erste der-  
 zen (der Gosenbacher) zieht sich von Siegen über Gosenbach, wo die  
 uptpunkte seiner Stahlsteingewinnung liegen, nach Mutersbach und  
 ichbach, der zweite von Siegen über Eiserfeld und Dermbach nach Geb-  
 dahayn; die Hauptgewinnungspunkte liegen bei Eiserfeld, wo Mittel des  
 asten Stahlsteins von mehr als 80 Fuss Mächtigkeit liegen, während die  
 vöhnliche Mächtigkeit 7 bis 20 Fuss ist, und bei Dermbach, wo die  
 flichsten Brauneisensteine aufsetzen.

Von etwas geringerer Bedeutung ist der folgende Zug, welcher von  
 erdielphen über Herdorf bis in die Nähe von Daaden geht, und auf  
 n der Bergbau hauptsächlich nördlich von Eisern, bei Herdorf und bei  
 rsdorf umgeht.

Der folgende Gangzug von Wilgersdorf bis an den Hochseelbachkopf  
 rt nur an einzelnen Stellen Eisenstein, so am Bautenberge, und der  
 ste von Burbach nach Lippe streichende kaum nennenswerthe Vor-  
 nmnisse davon.

### 13. Die Eisenerze von Rünnderoth.

Auf dem grossen Gebiet der mitteldevonischen Lenne-Schiefer, welche  
 schen den Coblenzschichten und dem Oberdevon auftreten, finden sich  
 e Menge muldenförmig oberflächlich aufgelagerter Eisenstein-Vorkomm-  
 re in Verbindung mit Kalk, die meist aus Brauneisenstein-Nieren in  
 em sehr eischüssigen Letten bestehen. Diese Mulden sind besonders  
 reich in dem Gebiete zwischen Agger und Broel vertreten, so in der  
 gegend von Rünnderoth bei Bomig, Forst, Oberkaltenbach, Drabender-  
 ; doch auch ausserhalb dieses Terrains, nördlich bei Breun und süd-  
 l bei Ruppichterth, wo sie grosse Verbreitung erlangen, Langenbach  
 u. w. Die nördliche Fortsetzung dieser Gruppe, freilich mit etwas ver-  
 lertem Charakter, bilden die Vorkommnisse bis nach Reimscheid und  
 ingen.

### 14. Die Eisensteine im und am Rheinthale.

In der Tertiär- (Braunkohlen-) Formation, welche das sich nördlich  
 Siebengebirges erweiternde Rheinthale und die anlehnenden Höhen be-

deckt, finden sich reiche Lagen von thonigen Sphärosideriten, von theilweise ausgezeichneter Beschaffenheit; so im Siegkreise, im Kreise Mühlheim und weiter nordwärts. Sie werden besonders auf dem sich an den Nordabhang des Siebengebirges anschliessenden Hardtplateau bei Oberpleis, Dambroich u. s. w. ausgebeutet. Obwohl dieselben Vorkommnisse sich auch auf der linken Seite des Rheines finden, so sind sie doch dort weit weniger Gegenstand bedeutender Gewinnungsarbeiten.

Hierhin sind ferner die stockförmig auftretenden Brauneisensteine in dem Eifel-Kalksteingebiet von Gladbach zu rechnen, oberflächlich aufgelagerte Erze von grosser Ausdehnung, die hauptsächlich bei Spitz gewonnen werden.

#### 15. Die Eisensteine von Wetzlar.

Die von nassauischem und hessischem Gebiete umschlossene preussische Enclave des Kreises Wetzlar sammt der Standesherrschaft Solms-Braunfels ist reich an Roth- und Brauneisenerzlageren, welche hinsichtlich ihrer geologischen Stellung ganz den als zehnte Gruppe beschriebenen entsprechen und einem über die Grenzen des Bezirks fortsetzenden, 9 Meilen langen Zuge angehören. Sie sind mit Schalestein eng verknüpft. Die Erze zeigen meist eine muldenförmige Ablagerung und treten nahe der Oberfläche auf. Sie ziehen sich von Hohensolms nach Ulm, von Waldgirmes nach Wetzlar, treten an der Lahn bei Niederbiel, Leun bis Biskirchen auf und zwischen Nauborn, Braunfels und Bonbaden. Rotheisensteine, sowohl harte quarzhaltige, als besonders weiche quarzarme und kalkhaltige, sind vorherrschend, Brauneisensteine treten hauptsächlich nur bei Ebergöns, Tiefenbach und Nieder-Cleen auf.

#### 16. Die Kohlenmulden der Worm und Inde sammt dem Kohlenkalke.

Während die Kohleneisensteine und thonigen Sphärosiderite in der Steinkohlenablagerung an der Worm (Kreis Aachen) nur in geringer Menge, in der an der Inde bei Eschweiler nicht bauwürdig auftreten, ist der darunter liegende Kohlenkalk der Gegend von Stolberg reicher an Eisenerzen, welche darin in unregelmässigen Nestern und Stöcken besonders an der Grenze mit den Schieferen des Steinkohlengebirges und der devonischen Formation als Brauneisenstein auftreten, so bei Cornelimünster, Nirm und Breinigerheide, übrigens aber meist reich an Blei- und Zinkgehalt sind.

#### 17. Die Eisensteine der Eifel.

Südlich von den Vorkommnissen der vorigen Gruppe bis zur Mosel hält das Eifelgebirge zahlreiche Vorkommen von Brauneisenstein, der







oberflächlich abgelagert, sich oft tief in Spalten und Klüften niederzieht, und theils dem mitteldevonischen Kalkstein angehört, so besonders im Kreise Schleiden bei Eiserfay, Keldenich und Sötenich, bei Steinfeld und Arnagen, Schmittheim und Dahlem, und von geringerer Bedeutung im Kreise Daun und Prüm, theils den unterdevonischen (Coblenz) Schichten abgelagert ist, so besonders an der Ahr. Unwichtiger sind Spath-, Roth- und Brauneisenstein führende Gänge in den Coblenzer Schieferen selbst. Hieran reihen sich schliesslich noch Vorkommnisse im Eifelkalk oder an der Grenze desselben mit dem Schiefer, die vielfach Rotheisenstein führen, so besonders im Kreise Schleiden, wo indessen z. B. bei Lommersdorf auch unter gleichen Umständen Brauneisenerze auftreten.

#### 18. Die Erze des Soonwaldes und Hunsrückens.

Die oberflächlichen Eisenerzlagerstätten auf den Schichten der Coblenzschiefer setzen südlich der Mosel fort. Hier liegen von diesen nur an bestimmte Gebirgsschichten sich anhaltenden, sie im Streichen ausgehenden verfolgenden und nur zuweilen tiefer niedersetzenden Vorkommnissen die reichsten in den Kreisen Simmern und Zell.

Ein ähnliches Erzvorkommen von sphäroidischen Brauneisensteinen, welche wohl jüngeren Ursprungs sind und nur in oberflächlichen Mulden auftreten, findet sich im Kreise Simmern und Kreuznach, und wird zum Unterschiede von jenen als Hunsrücker Erz bezeichneten, Soonwalder Erz genannt.

#### 19. Die Saarbrücker Kohlenmulde.

Die Steinkohlenablagerung an der Saar ist reich an Flötzen von verschiedenen Sphärosideriten, deren über 100 bekannt sind. Auch kommen Brauneisenstein-, ja selbst Rotheisensteinlager vor, ohne dass aber sämtliche Vorkommnisse zusammen genommen dem Bedarf der dortigen Eisenerze entsprechen könnten.

#### 20. Hohenzollern.

Die ausgebeuteten Eisenerze der Hohenzollernschen Lande sind dem unteren Jura aufgelagerte Böhmererze. Sie werden in den Oberämtern Emmartingen und Sigmaringen gewonnen.

---

Zur besseren Uebersicht über die Eisenerzvorkommnisse in Preussen geben wir auch hier eine Karte (Tafel II.) beigelegt, soweit uns bekannt, wie dieselbe, der erste Versuch einer solchen Darstellung.

## Analysen.

Tabelle I. Magneteisenstein.

	1.	2.	3.	4.
Eisenoxyd . . . . .	—	—	66,20	—
Eisenoxydul . . . . .	—	—	13,87	—
Eisenoxyduloxyd . . . .	79,49	79,61	—	79
Manganoxyd . . . . .	—	—	—	2,6
Manganoxydul . . . . .	—	—	17,00	—
Titansäure . . . . .	—	—	—	15,9
Kupferoxyd . . . . .	—	—	0,09	—
Kieselsäure . . . . .	3,18	3,22	—	—
Sand . . . . .	—	—	1,75	—
Thonerde . . . . .	5,94	5,94	—	1
Kohlensaurer Kalk . . .	4,40	4,00	—	—
Doppelt-Schwefeleisen . .	6,99	7,23	—	—

1. u. 2. Magneteisenstein von Schmiedeberg in Schlesien (Gruppe Analysirt von B. Grundmann. Aus der Zeitschrift der deutschen geologische Gesellschaft 1859. S. 408. Die Eisensteine wirken stark auf die Magneta zeigen indessen nur einfachen Magnetismus.

3. Eisenmulm von der Grube Alte Birke bei Siegen (Gruppe Analysirt von Genth. Aus Rammelsberg, Wörterbuch der chemischen Minerale Suppl. V. Durch Einwirkung des Basalts auf Spatheisenstein entstanden, sp Gewicht = 3,76. Die Analyse ist ein Mittel von drei Versuchen.

4. Titaneisensand von Niedermendich in der Eifel (Gruppe Analysirt von Cordier, Karsten Eisenh. II, 53.

Tabelle II. Rotheisenstein.

	1.	2.	3.	4.	4a.	5.	6.	7.
senoxyd . . . .	80,95	73,77	92,45	43,58	—	92,683	47,71	67,644
anganoxyd . . .	—	—	—	Spur	—	—	—	—
sen . . . . .	—	—	—	—	38,72	—	—	—
angan . . . . .	—	—	—	—	0,81	—	—	—
uerstoff . . . .	—	—	—	—	16,90	—	—	—
eselsäure . . .	16,74	23,16	5,63	55,22	29,15	4,517	14,8	16,660
ionerde . . . .	0,97	1,41	0,65	1,42	8,40	2,800	4,0	8,186
alkerde . . . .				—	0,16	—	27,72 <sup>3</sup>	13,421
agnesia . . . .				—	0,14	—	—	2,762
asser . . . . .	0,83	1,21	1,08	—	4,89 <sup>1</sup>	—	5,6	17,833 <sup>4</sup>
osphorsäure . .	0,51	0,45	0,19	Spur	0,61	—	—	1,171
chwefelsäure . .	—	—	—	0,20	0,13 <sup>2</sup>	—	—	2,012

Hiervon 1,55 Wasser bei 120° C., 3,34 Glühverlust. <sup>2</sup> Schwefel. <sup>3</sup> Kohlen-saurer Kalk. <sup>4</sup> Einschliesslich Kohlensäure.

1. Rotheisenstein von der Grube Engelsberg bei Wetzlar (Gruppe 15). Analysirt von Schnabel, in Rammelsberg's Handwörterb. Suppl. 4.

2. Rotheisenstein von Hermannszeche bei Wetzlar (Gruppe 15). Analysirt von Schnabel, loco cit.

3. Eisenrahm von Hermannszeche bei Wetzlar (Gruppe 15). Analysirt von Schnabel, loco cit.

4. Rotheisenstein von Wetzlar (Gruppe 15). Analysirt von Streng, erg- und Hüttenm. Zeitung 1864. S. 88.

4a. Von Grube Eisenhardt bei Wetzlar (Gruppe 15). Analysirt auf der Phönixhütte bei Ruhrort, deren Eigenthum die Grube ist, im Juli 1865. (Privatmittheilung.)

5. Rotheisenstein von Willmansdorf bei Jauer (Gruppe 4). Analysirt von Ziurek (Privatmittheilung); reines Stück.

6. Rotheisenstein von Eckefeld bei Bredelar (Gruppe 10). Die Analyse stellt den Durchschnittsgehalt des Erzes dar. Die Grube ist die bedeutendste Gruppe und liefert das Erz für die Aplerbecker Hütte bei Dortmund, wo auch Analyse angestellt worden ist. (Privatmittheilung.)

7. Oolithischer Rotheisenstein von Porta bei Minden (Gruppe 7). Silicium in Brauneisenstein umgewandelt, analysirt auf der Hütte Porta Westfalica. (Privatmittheilung.)

## neisenstein.

11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.
66,03	56,05	51,29	62,21	61,35	23,24	59,46	46,74	43,00
—	0,40	7,50	3,70	1,70	—	0,45	0,10	0,45
—	2,60	3,20	1,90	2,00	20,40	2,10	0,60	1,80
0,3	—	—	—	—	—	—	—	—
14,99	—	—	—	—	—	—	—	—
18,94	12,20	3,89	4,50	5,70	7,75	3,90	4,50	12,60
—	4,30	1,01	2,35	3,40	24,65	12,60	27,10	19,20
—	22,70 <sup>2</sup>	29,20	21,30	21,41	21,95	17,85	16,90	22,15
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	1,75	3,91	4,04	4,44	2,01	3,64	4,06	0,80
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—

<sup>2</sup> Wasser und organische Säuren in 12. bis 19.

north, aus amtlichen Acten. Das rohe, geförderte Erz enthielt in 100 Thln. 1. reines Eisenerz und 37,1 Proc. Letten; schlechte Sorte.

is 11. Mildes Brauneisenerz von Tarnowitz nach dem Glühen 1 b). Nach amtlichen Acten.

is 19. Raseneisenerze aus der Kurmark und aus Pommern, von org, Kuhblank, Darst, Darmerow, Finow-Canal, Gross-Garz, Oberhof, Friedrichs-  
ruppe 6). Analysirt von Karsten, Eisenhüttenkunde II. S. 46.

Tabelle III. Bra.

	20.	21.	22.	23.	24.	25.	26.	27.	28.
Eisenoxyd . . . . .	57,50	48,50	50,50	53,0	47,55	44,4	44,55	39,85	55,0
Eisenoxydul . . . . .	2,25	10,80	3,90	2,2	2,70	9,5	2,40	7,20	2,5
Manganoxyd . . . . .	0,25	1,40	0,60	0,8	0,50	1,1	1,50	1,75	1,5
Eisen . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mangan . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sauerstoff . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kalk . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Magnesia . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Thonerde . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kieselsäure . . . . .	4,95	2,50	6,20	8,6	7,13	6,8	6,95	7,75	7,1
Sand . . . . .	10,05	8,30	18,75	14,7	22,75	16,1	18,90	20,75	11,5
Wasser, chem. geb. . . . .	19,80 <sup>1</sup>	29,50	16,30	16,80	16,10	17,30	20,60	18,30	17,5
„ hygrosk. . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kohlensäure . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kohlensaurer Kalk . . . .	1,30	0,80	0,95	1,10	0,75	1,7	1,40	1,00	1,5
Phosphorsäure . . . . .	3,90	3,20	2,80	2,8	2,50	3,1	3,70	3,40	2,5
Zinkoxyd . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kupferoxyd . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—

<sup>1</sup> Wasser und organische Säuren in 20 bis 29.    <sup>2</sup> Schwefelsäure.    <sup>3</sup> Bei 28.

20. bis 29. Raseneisenerze aus der Neumark, von Briesen, Busch, Schlichow, Comtendorf, Drischnitz, Papitz, Ruben, Cassel, Dissenchen und (Gruppe 6). Analysirt von Karsten, Eisenhüttenk. II. S. 46.

30. und 31. Raseneisenerz von der Emscher bei Sterkerade (Gruppe 6). Analysirt auf dem Laboratorium von Jacobi, Haniel und Haussen (Privatmittheilung).

32. Braunerz aus dem Zechstein von Grube Hector bei Ibbenbüren (Gruppe 7). Analysirt auf der Hütte Porta-Westphalica (Privatmittheilung).

33. und 34. Göthit von der Eisenzeche bei Eiserfeld (Gruppe 12). Analysirt von Kobell, 31 von Schnabel analysirt (Rammelsb. Mineralchem. S. 147).

35. Stilpnosiderit von der Grube Katharina bei Hamm (Gruppe 12). Analysirt von Schnabel (Rammelsb. Mineralchem. S. 148).

ein (Fortsetzung).

l.	32.	33.	34.	35.	36.	37.	38.	39.	40.	41.
73	63,04	86,35	89,27	75,70	82,27	—	88,00	86,125	—	—
-	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ar	3,75	0,51	0,65	—	—	2,21—8,29	0,50	0,750	—	—
-	—	—	—	—	—	—	—	—	39,33	25,00
-	—	—	—	—	—	—	—	—	2,60	4,59
-	—	—	—	—	—	—	—	—	17,86	12,65
-	2,04	—	—	—	—	—	—	—	0,52	0,46
-	Spur	—	—	—	—	—	—	—	Spur	—
13	18,79	—	—	—	—	—	—	—	12,50	7,23
19		0,85	—	7,61	4,50	1,82—10,14	0,50	1,700	16,18	33,01
-	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	{ 11,20 — }	11,38	10,08	13,32	13,26	10,66—12,57	{ 10,75 — }	11,425	2,40 <sup>8</sup>	2,40 <sup>8</sup>
9 <sup>2</sup>									8,99 <sup>4</sup>	14,44 <sup>4</sup>
-	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
-	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0	—	—	—	2,67	—	0—2,85	—	—	0,09 <sup>5</sup>	0,17 <sup>6</sup>
-	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
-	—	0,90	—	—	—	—	—	—	—	—

st <sup>5</sup> Ausserdem 0,27 Schwefel.<sup>6</sup> Ausserdem 0,09 Schwefel.

rauneisenstein von Horhausen (Gruppe 12). Analysirt von Schönberg Mineralchem. S. 149).

rauneisenstein von Siegen und Wetzlar (Gruppe 12 und 15), und Varietäten. Analysirt von Schnabel (Rammelsb. Mineralchem. S. 148).

epidokokit aus dem Saynischen (Gruppe 12), analysirt von Brandes Eisenh. II, 38).

ichter Brauneisenstein von der Grube Huth (Gruppe 12), analysirt in (loco cit.).

d 41. Brauneiseners von Grube Anxbach bei Linz am Rhein. Analysirt auf der Hütte Phönix bei Ruhrort, deren Eigenthum die Grube ar und October 1864. (Privatmittheilung.)



Tabelle

	1.	2.	3.	4.	
Eisenoxydul . . . . .	44,9	47,96	47,16	—	4
Kohlensaures Eisenoxydul . . .	—	—	—	74,47	.
Manganoxydul . . . . .	10,3	9,50	10,61	—	1
Kohlensaures Manganoxydul . .	—	—	—	17,08	.
Magnesia . . . . .	1,6	3,12	3,23	—	1
Kohlensaure Magnesia . . . . .	—	—	—	5,75	.
Kalkerde . . . . .	1,0	—	0,50	—	.
Kohlensaurer Kalk . . . . .	—	—	—	1,34	.
Kohlensäure . . . . .	37,0	39,19	38,50	—	3
Eisenoxyd . . . . .	—	—	—	—	.
Manganoxyd . . . . .	—	—	—	—	.
Kieselsäure . . . . .	—	—	—	—	.
Gangart . . . . .	4,2	—	—	1,08 <sup>1</sup>	.
Wasser . . . . .	—	—	—	0,09	.

<sup>1</sup> Unlöslicher Rückstand.

1. Spatheisenstein vom Stahlberg bei Müsen (Gruppe 12). Analy Berthier (Rammelsb. Wörterb. II. 160).

2. und 3. Spatheisenstein vom Stahlberg bei Müsen (Gruppe 12). 2. l von Karsten, 3. analysirt von Schnabel (Rammelsb. Mineralchem. S. 223).

4. Spatheisenstein vom Müssener Stahlberg (Gruppe 12). Nach Fre Wagner, Jahresber. 1863 (9.) S. 19.

5. Spatheisenstein von Bendorf bei Coblenz (Gruppe 12). Analy Berthier (Rammelsb. Wörterb. II. 160).

## Eisenstein.

	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.
	50,72	46,97	47,10	48,86	50,37	48,91	50,91
	—	—	—	—	—	—	—
	7,64	7,56	7,65	8,19	8,30	8,66	9,04
	—	—	—	—	—	—	—
	1,48	2,22	2,45	2,34	2,15	1,94	0,80
	—	—	—	—	—	—	—
	0,40	0,46	0,34	0,32	0,25	0,32	0,40
	—	—	—	—	—	—	—
	38,90	36,15	36,45	37,74	38,48	37,62	37,84
	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—
	0,48	5,74	4,60	2,55	0,45	1,54	1,01
	—	—	—	—	—	—	—

**Spatheisenstein von Linz am Rhein (Gruppe 12).** Analysirt von Vohl, *Myt. Journ.* Bd. 172. S. 154. Derselbe zeichnet sich durch schöne blättrige Structur und bedeutenden Eisengehalt aus.

**Spatheisenstein von Junge Kesselgrube bei Siegen (Gruppe 12).** Analysirt von Karsten (*Rammelsb. Mineralchem.* S. 223).

**19. Spatheisenstein aus dem Siegenschen (Gruppe 12).** Analysirt von Böttger, und zwar von den Zechen: Bollenbach, Hollerterzug, Stahlert, Häuslingstiefe, Hahnskaule bei Horhausen, Silberquelle bei Obersdorf, Kammer und Storch bei Gosen-

Tabelle IV. Spathe

	14.	15.	16.	17.	18.	19.
Eisenoxydul . . . . .	49,41	50,56	46,68	48,79	48,07	48,83
Kohlensaures Eisenoxydul . . .	—	—	—	—	—	—
Manganoxydul . . . . .	9,52	9,67	9,87	9,66	10,40	10,80
Kohlensaures Manganoxydul . .	—	—	—	—	—	—
Magnesia . . . . .	0,94	1,16	3,91	1,25	2,21	1,41
Kohlensaure Magnesia . . . . .	—	—	—	—	—	—
Kalkerde . . . . .	—	0,16	0,35	0,36	0,36	0,41
Kohlensaurer Kalk . . . . .	—	—	—	—	—	—
Kohlensäure . . . . .	37,11	38,27	39,19	37,43	38,57	38,38
Eisenoxyd . . . . .	—	—	—	—	—	—
Manganoxyd . . . . .	—	—	—	—	—	—
Thonerde . . . . .	—	—	—	—	—	—
Kieselsäure . . . . .	—	—	—	—	—	—
Gangart . . . . .	3,02	0,08	—	2,51	0,33	0,17
Wasser . . . . .	—	—	—	—	—	—

<sup>1</sup> Besteht aus  $MgO \cdot CO_2$ ,  $CaO \cdot CO_2$ ,  $SiO_2$  und  $Al_2O_3$ .<sup>2</sup> Ausserdem eine Spur  
<sup>5</sup> Einschliesslich

bach, Guldenhart, Andreas bei Hamm an der Sieg, Alte Thalsbach bei Eiserfel  
Vier Winde bei Bendorf (Rammelsb. Mineralchem. S. 223). In diesen Eisenst  
1 Aeq. Manganoxydul auf 5 bis 6 Aeq. Eisenoxydul vorhanden.

20. Spatheisenstein von Kirschenbaum-Zeche bei Siegen (Gruppel  
lysirt von Karsten (Rammelsb. Mineralchem. S. 223).

21. Spatheisenstein von Alte Birke bei Eisern (Gruppe 12), Sph  
im Basalt. Analysirt von Schnabel (Rammelsb. Mineralchem.), entspricht der  
5 ( $FeO$ ,  $CO_2$ ) + 2 ( $MnO$ ,  $CO_2$ ).

22. bis 24. Zersetzte Spatheisensteine aus dem Siegenschen (Gr  
Nr. 22 von braunrother Farbe von der Zeche Engels-Zuversicht, analysirt von B  
Nr. 23, braunschwarz, krystallisirt, von der Grube Steigerberg bei Tiefenbach,  
von Schnabel. Nr. 24, schwarz, von der Grube Vier Winde bei Bendorf,  
Spatheisenstein Nr. 19 durch Verwitterung entstanden. Analysirt von Schnab  
melsb. Mineralchem. S. 226).

n (Fortsetzung).

	22.	23.	24.	25.	26.	27.	28.	29.
9	45,85	—	—	—	—	—	—	52,00
7	—	31,19	—	82,63	72,73	8,42	71,45	—
4	8,00	—	—	—	—	8,64 <sup>3</sup>	—	—
8	—	8,48	—	15,46	12,32	—	1,15 <sup>5</sup>	—
2	2,00	—	0,44	—	—	—	—	2,29
6	—	9,45	—	—	4,42	3,09	9,09 <sup>6</sup>	—
3	0,46	—	0,60	—	—	—	—	—
1	—	1,68	—	—	3,56	3,94	—	—
5	36,06	—	—	—	—	—	—	35,92
10	6,60	38,83	76,76	—	—	61,34	11,95	2,75
11	—	—	16,56	—	—	—	—	—
12	—	—	—	—	0,35	—	—	—
13	—	3,24	—	—	6,20	11,76	—	—
14	0,66	—	—	1,91 <sup>1</sup>	—	—	3,75	—
15	—	5,71	5,64	—	— <sup>2</sup>	1,89 <sup>4</sup>	—	—

61 Schwefel. <sup>3</sup>  $\text{MnO Mn}_2\text{O}_3$  berechnet aus 6,24 Mn. <sup>4</sup> Ausserdem 1,00 Schwefel. schliesslich  $\text{CaO CO}_2$ .

. Von Grube Brüche bei Müsen (Gruppe 12); der an Eisen reichste Stein gerlandes. Die Grube liefert das Material für die Aplerbecker Hütte. Der Gang ls eine Fortsetzung des Stahlberges angesehen (Privatmittheilung).

und 27. Von Grube Anxbach bei Linz am Rhein (Gruppe 12); Nr. 26 . 27 geröstet. Analysirt auf Phönixhütte bei Ruhrort, deren Eigenthum die Grube ratmittheilung). 26 ist im Mai 1865, 27 im October 1864 analysirt worden (vergl. Tabelle III).

Spatheisenstein von Preussisch Oldendorf bei Minden (Gruppe 7). rt auf der Hütte Porta Westphalica (Privatmittheilung). Das Erz ist krystallisirt, ch Schiefertheile sehr verunreinigt.

Körniger Spatheisenstein aus dem Steinkohlengebirge von der Müsen III. bei Hattingen (Gruppe 9). Nach dem Official Catalogue of the etc. Products, London 1862, vom Bearbeiter. Enthält geröstet 65 Proc. Eisen.

## In. — Kohleneisenstein.

ein.		B. Kohleneisenstein.								
	11.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
	—	—	—	—	—	—	—	0,669	7,704	41,45
	—	60,15	77,72	47,24	69,27	35,30	62,24—72,61 <sup>4</sup>	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	0,21	—	0,78	—	—	—	—	—
8	0,2	—	—	—	0,13	0,35	—	1,203 <sup>7</sup>	2,222 <sup>7</sup>	0,89 <sup>7</sup>
	—	2,40	2,51	4,40	3,67	1,57	—	—	—	—
7	4,48	—	—	—	0,14	0,68	—	6,062	4,643	—
	—	1,53	1,02	—	—	0,41	—	—	—	—
4 <sup>1</sup>	14,02 <sup>1</sup>	—	—	—	—	—	—	Spur	0,760	28,06
8	53,6	0,94	1,30	7,46	7,77	7,09 <sup>8</sup>	—	43,568	54,715	—
	0,2 <sup>10</sup>	—	—	—	—	—	—	1,882 <sup>5</sup>	0,934 <sup>5</sup>	—
4	9,20	6,64	0,77	—	0,52	8,67	—	11,191	4,034	1,33
	23,6 <sup>8</sup>	1,03	0,93	0,81	1,92	20,23	—	32,338	20,532	3,02
	—	4,96	0,92	4,14	3,01	5,09	—	0,435	1,418	0,18
	0,117 <sup>9</sup>	—	—	—	—	—	—	Spur	0,143	0,075
1 <sup>6</sup>	—	0,29	0,05	—	—	0,64	—	0,730 <sup>6</sup>	0,498 <sup>6</sup>	0,006 <sup>6</sup>
	—	21,27	14,61	35,34	11,76	20,07	12—19	1,201	2,941	23,58
	nicht best.	—	—	—	—	—	—	0,607	0,719	nicht best.

5,93 + 1,16 aufgeführt. <sup>4</sup> D. h. 30 bis 35 Proc. Eisen, nur eine Probe mit 25 Proc. Eisen unlöslicher Rückstand. <sup>9</sup> Schwefel. <sup>10</sup> MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## B. Kohleneisenstein.

Kohleneisenstein aus der Nähe von Bochum (Gruppe 9). Analysirt von (Rammelsb. Mineralchem. S. 225).

und 3. Von der Grube Friederike (Gruppe 9). Analysirt von Schnabel, 2. vom specif. Gewicht 2,81, 3. vom specif. Gewicht 2,197.

und 5. Von der Grube Schürbank und Charlottenburg (Gruppe 9). Analysirt von Schnabel, loc. cit., 4. vom specif. Gewicht 2,94, 5. vom specif. Gewicht 2,33.

Von Neu-Schottland bei Sprockhövel (Gruppe 9). Nach dem Official Report of the Mining and Metallurgical Products in the Zollverein Department of the International Exhibition, London 1862, vom Bearbeiter (19 Proben).

Die Kohleneisensteine von Westphalen haben zuweilen einen so hohen Phosphorgehalt, dass sie als Phosphorit angewendet werden können, so ein Flötz bei Kirchhörde (Nieren-) 20 bis 25 Proc. Phosphorsäure, bei 15 bis 20 Proc. Eisen in Form von Oxydul (Kalk, Thonerde, Magnesia u. s. w., und ein 3 Zoll mächtiges Flötz bei Sprockhövel 60 Proc. Phosphorsäure (loco cit. S. 9).

und 8. 7. Von Grube Josephine und 8. von Grube Adele (Gruppe 9). Analysirt, in welchem Zustande sie als Zuschlagserz in Hörde verhüttet werden, wo die Analysen angestellt worden sind (Privatmittheilung). Sie gehören zu den besten Kohleneisensteinen Westphalens.

Von Zeche Freivogel (Oberpacken), Gruppe 9; wird wegen geringer Qualität des Erzes, wo die Analyse angestellt worden ist, nicht mehr verwendet (Privatmittheilung).

# c. Statistik.

348

Nach den angegebenen Erzgruppen vertheilt betrug im Jahre 1862<sup>1)</sup> die Eisensteinförderung im preussischen Staate folgende auf Tausende abgerundete Summen <sup>2)</sup>.

Oberbergamtsbezirk	Bezeichnung der Erze.	Regierungsbezirk.	Erzgruppe.	Menge.	Bemerkungen.
Breslau . . . . .	Brauneisenerze des Muschelkalkee	Oppeln	Nr. 1	3,474,000 Centner	{ Hiervon 3,387,000 Ctr. im Kreise Beuthen, die übrigen im Kreise Gross-Strehlitz.
Breslau . . . . .	Thoneisensteine des Kohlengrabes	Oppeln	1	522,000	{ Hiervon 367,000 Ctr. im Hauptsteinkohlengebirge, das Uebrige im Kreise Rybnik.
Breslau . . . . .	Thoneisenstein des Keupers, Jura und Tertiärgabes	Oppeln	2	587,000	{ Hiervon circa 243,000 Ctr. Tertiär- und 343,000 Ctr. der Keuper und Jura-Formation.
Breslau . . . . .	Thon und Kohlen-eisenstein der Steinkohlenformation	Breslau u. Liegnitz	3	49,000	Hiervon 33,000 Ctr. Kohleneisenstein.
Breslau . . . . .	Braun-, Roth- und Magneteisenstein der krystallinischen Gesteine.	Breslau u. Liegnitz	4	107,000	{ 68,000 Ctr. Brauneisenstein von Heudorf und Johannsburg, 4000 Ctr. Rotheisenerz von Kellendorf und Willmannsdorf, 2100 Ctr. Magneteisenerz von Schmiedeberg.
Halle . . . . .	Spath-, Braun-Roth- und Magneteisenstein	Erfurt, Merseburg, Magdeburg	5	89,000	{ Hiervon 6200 Ctr. in Stolberg - Wernigerode, 2700 Ctr. von den Kamadorfer Gruben.
Breslau . . . . .	Raseneisenerze	Liegnitz	6	214,000	
Breslau . . . . .	desgl.	Gumbinnen	6	13,000	
Halle . . . . .	desgl.	Merseburg und Magdeburg	6	136,000	{ Zusammen 363,000 Ctr.

## Die Eisenerze.



Im ganzen preussischen Staate sind gefördert worden im Jahre:

	1862.		1863.		1864.
Raseneisenerz . . . .	976,858 Ctr.		1,176,778 Ctr.		891,445 Ctr.
Brauneisenerz . . . .	8,143,034 „		10,431,373 „		10,954,941 „
Spatheisenstein . . .	6,576,585 „		7,134,708 „		7,316,985 „
Thoneisenstein . . . .	1,870,592 „		1,876,390 „		1,705,223 „
Kohleneisenstein . . .	4,389,183 „		4,069,929 „		4,740,011 „
Rotheisenerz . . . .	2,241,305 „		2,430,223 „		2,758,005 „
Magneteisenerz . . . .	2,100 „		79,699 „		116,110 „
Bohnerz . . . . .	77,564 „		210,948 „		85,638 „
Zusammen . . . . .	24,277,221 Ctr.		27,410,048 Ctr.		28,658,358 Ctr.

Ein Vergleich der Production mit früheren Jahren lässt sich nur hinsichtlich des Maasses in Tonnen à  $7\frac{1}{2}$  Cubikfuss ziehen, da die statistischen Uebersichten erst neuerer Zeit das Gewicht geben:

Im Jahre 1837 betrug sie 679,874 Tonnen, stieg regelmässig bis 1841 zu 1,456,324, nahm bis zum Jahre 1844 in Folge des Sinkens der schottischen Roheisenpreise bis auf 878,297 ab und erhielt sich auf 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Millionen Tonnen bis 1853, von hier an geht sie nicht wieder unter 2 Millionen Tonnen, erreichte eine grosse Höhe, nämlich 3,517,205 Tonnen, im Jahre 1857, sank bis 1859 auf 2,142,556 und stieg seitdem stetig, so dass sie 1862 wieder 3,441,356 Tonnen erreichte, d. h. wie bereits angegeben 24,277,221 Ctr. Nach den neuesten Zusammenstellungen endlich ergibt sich für 1863 die bedeutende Steigerung auf 3,915,077 Tonnen oder 27,410,048 Ctr. und für 1864 eine fernere auf 4,069,364 Tonnen oder 28,658,358 Ctr.

## B. Die übrigen Staaten des Zollvereins <sup>1)</sup>.

### 1. Hannover, Braunschweig, Oldenburg und Anhalt-Bernburg.

Im Jahre 1862 producirte Hannover <sup>2)</sup> 2,370,387 Centner Eisenerze, Braunschweig 299,870, hiervon der Hannover und Braunschweig gemeinschaftlich gehörige Unterharz 45,790 Ctr., Oldenburg 19,040 Ctr., schliesslich Anhalt-Bernburg 17,648 Ctr. Diese Erze gehören zum Theil der norddeutschen Ebene, zum Theil der Erhebung der Wesergebirge, zum Theil dem Harze an.

1) Der flache Theil des Königreichs Hannover birgt in den Landdrosteien Osnabrück und Lüneburg grosse Schätze von Raseneisenstein, die vorzüglich an der Ems, Ilmenau, Weetze und Luhe benutzt werden.

2) Die Erhebungen des Teutoburger Waldes und Wesergebirges führen ähnliche Erze wie im Königreich Preussen. So findet sich zuerst unter gleichen Verhältnissen wie am Rochusberge bei Ibbenbüren im Zechstein 'bhang des Piesberges und am Hüggl bei Osnabrück ein mächtiges

[it Ausnahme von Luxemburg, dessen Eisensteine bei Belgien näher er-  
orden sollen. — <sup>2)</sup> Vergl. Essener, Berg- und Hüttenkalender für 1865.



t Dolomit verbundenes Brauneisensteinlager, sodann zeigen sich am nördlichen Rande des Teutoburger Waldes bei Beckerode im braunen Jura Härosiderite von 3 bis 6 Fuss Mächtigkeit (zum Theil dem Fürstenthum Pöppe-Schaumburg angehörig) und am Wesergebirge im Lias bei Rinteln dieselben Arten Eisenstein. Auch an der südlichen Fortsetzung dieser Gebirgszüge zum Sollinger Walde treten im Lias Sphärosiderite bei Wilshausen und am Steinberge bei Mark-Oldendorf, sowie im Amtsbezirke Chershausen auf. Diese letzteren Vorkommnisse geben zugleich die Verbindung mit den am Nordrande des Harzes in den verhältnissmässig jüngeren Flötzformationen auftretenden Vorkommnissen.

3) Die wichtigsten Vorkommnisse des Harzes<sup>1)</sup> gehören der silurischen, devonischen und Kohlenkalk- (Culm-) Formation an. Es finden sich in ähnlicher Weise, wie im rheinisch-westphälischen Schiefergebirge, auftretende Gänge und Lager von Magnet-, Roth-, Braun- und Spathenstein. Zum grössten Theile sind dieselben innig mit Hyperit und Halstein verbunden, seltener mit Porphyrit.

Dem Silur gehören die mächtigen am Pfaffenberge bei Harzgerode Anhalt-Bernburg aufsetzenden Gänge von Spathenstein an, und in derselben Formation, verbunden mit Diabas und Grünstein, treten die Spathensteingänge von Tilkerode auf. Ebenso findet sich Rotheisenstein in der Steinrenner Hütte und Lauterberg im Hannöverschen, südlich von Hasselfelde und zwischen Zorge und Hohegeiss im Braunschweigischen.

Den devonischen Schichten, namentlich den Kalksteinen, gehören die bei Elbingerode in sehr bedeutenden Lagern, zuweilen zusammen mit Braun- und Magneteisenstein auftretenden Rotheisenerze an, die am Steinberge in einer Diabaszone mit Kalkstein vorkommenden Rotheisensteine und die zwischen Hüttenrode und Rübeland befindlichen unregelmässigen Nester und Stöcke von Brauneisenstein, welche alle theils in hannöverschen, theils im braunschweigischen Gebiete liegen.

Im Gebiete des Culms endlich, aber eng mit dem grossen sich zwischen Tilkerode und Harzburg erstreckenden, der devonischen Formation angehörigen Grünsteinzuge verknüpft, erscheinen die Spathensteingänge von Harbach, und am Polsterberge bei Clausthal, Magneteisensteinlager bei Altenau (am Spitzenberge), und zahlreiche vertretene oberflächliche Nester von Rotheisenstein.

Die jüngeren den Harzrand begleitenden Gesteine sind gleichfalls Eisensteinführend, so der in der permischen Formation des südlichen Abhanges auftretende Porphyrit, mit Rotheisenerz zwischen Ilfeld und Sülzhayn und namentlich der Lias bei Goslar und die Kreide bei Immenrode, nördlich von Goslar, von wo sich ein Lager von feinkörnigem Braun- und Rotheisenstein bis nach Engerode bei Gebhardshagen und nach Steinlach

<sup>1)</sup> Vergl. v. Viebahn, Statistik S. 727 u. ff.; Cotta, Erzlag. II, 86; Credner, Uebers. d. geogn. Verh. Thüringens u. des Harzes; Karte des Harzgebirges von Prediger. 1859.

und Gustedt erstreckt, zuweilen eine mehrere Lachter grosse Mächtigkeit mit 12 Fuss Erzführung erreichend.

## 2. Königreich Sachsen.

Im Königreich Sachsen betrug die Menge der Eisenerze 1862 1,002,119 Ctr. Das Vorkommen ist nur in drei Districten von Wichtigkeit.

1) Bei Schneeberg und Schwarzenberg kommen Rotheisensteingänge im Glimmerschiefer und zwar hauptsächlich an der Grenze von Granit vor, deren wichtigster der mächtige Gang des Rothen-Berges bei Erla ist; er setzt als Contactgang auf der Grenze zwischen Granit und Gneiss auf und verzweigt sich auch in diese Gesteine. Uebrigens kommen in der Umgegend von Schneeberg etwa 60 Rotheisensteingänge von allerdings meist untergeordneterer Wichtigkeit vor <sup>1)</sup>.

2) In der zur norddeutschen Ebene gehörigen Niederung finden sich Raseneisenerze, welche sich eng an die in Preussen beschriebenen Vorkommnisse anschliessen, so bei Mariastern, Königswerda, Zaschendorf, Friedewald u. s. w.

3) Im sächsischen Voigtlande treten gebunden an einen Grünsteinzug, welcher sich vom Elsterthale über Plauen bis in die Gegend von Hof erstreckt, zahlreiche, hauptsächlich Braun- und Spatheisenstein führende Eisenerzlagerstätten auf <sup>2)</sup>. Besonders wichtig ist die Gegend unterhalb Plauen an der Mündung der Triebel in die Elster.

Ebenso mit Hyperitmassen in Verbindung stehen die zwischen Christengrün und Stenn bei Zwickau auftretenden, hauptsächlich Braun- und Rotheisenstein führenden Lagerstätten.

## 3. Die Thüringischen Vereinsstaaten.

Die Thüringischen Vereinsstaaten Sachsen - Weimar - Eisenach, Sachsen - Meiningen, Sachsen - Altenburg, Sachsen - Koburg - Gotha, Reuss j. L., Reuss-Greiz, Schwarzburg-Rudolstadt, Schwarzburg-Sondershausen lieferten im Jahre 1862 zusammen nur 154,432 Ctr., ein Quantum, welches mit dem Reichthum dieser Länder an Eisenerzen in gar keinem Verhältnis steht, und zugleich einen Beweis liefert, dass der Erzreichthum allein die Metallindustrie eines Gebietes nicht bedingt, sondern dass leichte Zugänglichkeit fossilen Brennmaterials und ein zweckmässig für den Absatz gelegener Markt hinzukommen müssen.

In diesen Staaten birgt der Thüringerwald die hauptsächlichsten Eisenerzlagerstätten, von denen einige bereits unter Preussen, wohin sie fortsetzen, erwähnt wurden <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Cotta, Erzlagerstätten II. 49. — <sup>2)</sup> Cotta, S. 57. Viebahn, S. 731. — <sup>3)</sup> Vergl. Cotta und Viebahn loc. cit.

Es führen die krystallinischen Schiefer und der Granit Brauneisenerze von Bedeutung bei Rula und besonders in drei mächtigen Gängen bei Altenstein und Steinbach, die silurischen Gesteine muldenförmig elagerte Spath- und Brauneisenerze bei Wittmannsgereuth, Reichensdorf und Schmiedefeld, Rotheisenstein auf Gängen bei Schmiedefeld, dasselbe Eisenerz bei Schleiz und schliesslich finden sich sehr grosse Lagerungen von Roth- und Brauneisenerz am Eisenberg bei Unterwiesenthal. Die Vorkommnisse des Zechsteins von Kamsdorf setzen auch in hier genannten Länder fort und zeigen sich von Bedeutung bei Aue, Bucha, Rothenberg, Aue und einigen anderen Orten.

Schliesslich ist zu bemerken, dass die als dem sächsischen Voigtlande gehörig beschriebenen Vorkommnisse ebenfalls in das vorliegende Gebiet ergreifen.

#### 4. Hessen, Waldeck und Nassau.

Das Kurfürstenthum Hessen	lieferte 1862:	341,154 Ctr. Eisenerze		
Das Grossherzogthum Hessen	" "	590,594 "	" "	
Das Herzogthum Nassau	" "	5,352,946 "	" "	
Das Fürstenthum Waldeck	" "	11,592 "	" "	

Während sich die Eisenerzvorkommnisse der nördlichen und nördlichen grösseren Hälfte des Kurfürstenthums Hessen und die in Waldeck östlich den soeben beschriebenen des Thüringerwaldes, nördlich an den Teutoburgerwald, westlich denen des Sauerlandes anschliessen, zeigen die südlichen Lagerstätten in innige Verbindung mit denen des Grossherzogthums Hessen und denen in Nassau.

Unter den ersteren sind die im Kreise Schmalkalden bei Brotterode und Zella im Granit und Glimmerschiefer vorkommenden Brauneisenerze zu erwähnen, sowie die grossen stockförmigen Massen von Braunspartheisenstein im Zechstein, bei Seeligenthal, welche eine Länge von 600 Lachter, eine grösste Breite von 60 Lachter und eine Höhe von bis 40 Lachter einnehmen <sup>1)</sup>, ein Vorkommen, welches sich in nicht geringeren Verhältnissen noch einmal bei Herges-Voigtei, Elmeroda und Anwallenburg wiederholt.

Nördlich schliessen sich im Kreise Wolfhagen bei Volkmarsen an die von Preussen beschriebenen Vorkommnisse der südlichen Fortsetzung des Teutoburgerwaldes mächtige Lager von oolithischem Eisenstein mit vielen thonigen Sphärosiderits an <sup>2)</sup>.

Endlich ziehen sich die Rotheisenerze von Bredelar über die preussische Grenze ins Fürstenthum Waldeck bis Adorf fortsetzend, durch Sattel- und Muldenbildung an mehreren Stellen hervortretend, übrigens aber in gleichem Vorkommen, wie dies unter Preussen beschrieben wurde.

<sup>1)</sup> v. Viebahn, S. 739. — <sup>2)</sup> v. Viebahn, S. 743.

Die beschriebenen Rotheisensteine der Lahmulde spielen für das westliche Deutschland ungefähr die Rolle, die die Rotheisensteine von Cumberland in England einnehmen, d. h. ihre Förderung übersteigt bei Weitem den Bedarf der umliegenden Werke und versorgt zahlreiche meilenweit entfernte Anlagen mit einem vorzüglichen Material zur Eisendarstellung.

### 5. Bayern.

Die Eisengewinnung des Königreichs Bayern vertheilt sich auf zwei Hauptdistricte, welche hinsichtlich ihrer Lagerstätten einen sehr verschiedenen Charakter zeigen, einen nördlichen und einen südlichen oder alpinischen.

Die Eisensteine des nördlichen und bedeutendsten dieser Districte gehören zwei ebenfalls sehr von einander verschiedenen Arten von Lagerstätten an, nämlich einerseits den krystallinischen und älteren sedimentären Schiefeln, sowie zum Theil dem Granit, worin sie auf Gängen vorkommen, und andererseits dem Jura, worin sie als Flötze auftreten. Die ersteren gehören dem Fichtelgebirge und dem bairischen Waldgebirge an.

Die Glimmerschiefer des Fichtelgebirges bei Wunsiedel und die Grauwackenschiefer bei Hof und in der Gegend von Steben, Naila und Selbitz <sup>1)</sup> enthalten zahlreiche Gänge, welche Roth-, Spath- und Brauneisenstein führen. Während die letzteren sich den unter Königreich Sachsen beschriebenen mit Grünstein verbundenen Eisenerzlagerstätten innig anschliessen, haben die ersteren einen durchaus anderen Charakter, es sind Lagergänge. Man kennt einen nordöstlichen Lagerzug bei Trostau, Göpfersgrün, Thierschheim und Kothigen-Biebersbach, welcher besonders am letzteren Orte, wo das Lager 8 bis 16 Fuss mächtig ist, aufgeschlossen ist, und einen südlicheren, welcher vorzüglich bei Arzberg ausgebeutet wird und dort ein 24 Fuss mächtiges Lager enthält. In beiden ist das Erz Braun-, seltener Spatheisenstein. Wie die Arzberger Erze an ein in den krystallinischen Schiefeln auftretendes Kalklager gebunden sind, so auch die weiter südlich im bairischen Walde auftretenden Brauneisensteine von Pullenroth und Neuserg. Schliesslich ist des bei Kellberg gelegenen Arzberges Erwähnung zu thun, der einst Gegenstand eines lebhaften Bergbaues auf Brauneisenstein war.

Von sehr grosser Bedeutung sind in neuerer Zeit die Eisenerze des fränkischen Jura geworden, nachdem diese Gegenden durch Eisenbahnen besser aufgeschlossen worden sind. Der braune Jura, dem dieselben angehören, enthält beinahe in dem ganzen Gebiete seiner Verbreitung im südwestlichen Deutschland parallele Einlagerungen von Braun- oder thönigem Rotheisenstein, welche bald vereinzelt, bald mehrfach über einander gelagert auftreten.

---

<sup>1)</sup> Vergl. v. Viebahn, S. 729 und Cotta, S. 60 und 197.

Die Lager wechseln in ihrer Mächtigkeit meist zwischen 3 und 7 Fuss. Während in Oberfranken die hier sehr flach gelagerten Eisensteine, wie erwähnt, erst neuerer Zeit einem bedeutenden Bergbau unterliegen, sind dieselben im Regierungsbezirk Oberpfalz schon vor Alters benutzt worden, so bei Altenacker, Sassenreuth, wo das Flötz als eine Fortsetzung des wichtigen Vorkommens von Amberg anzusehen ist, welches in verminderter Mächtigkeit sich über Siebeneichen, Oberschalckenbach und Langenbrück bis zu dem genannten Orte verfolgen lässt<sup>1)</sup>.

Der zweite eisenerzführende District ist der Nordrand der Alpen, in welchem die Lagerstätten dieses Metalls hauptsächlich den tertiären Schichten angehören und in Form von parallelen Lagern vorkommen, welche aus manganhaltigen Sphärosideritkörnern bestehen, die in kalkreichen Sandsteinen eingesprengt sind oder diesen, der gleichfalls oft eisen-schüssig ist, zum Bindemittel haben<sup>2)</sup>. Die wichtigsten derartigen Vorkommen finden sich am Teisenberge bei Neukirchen, wo 5 bis 11 Fuss mächtige Flötze aufgeschlossen sind, bei Tegernsee und bei Sonthofen. Die Production von Eisenerzen betrug im Jahre 1862 1,032,957 Ctr.

#### 6. Württemberg.

Das Vorkommen der Eisenerze in Württemberg entspricht in geologischer Beziehung ganz dem der jurassischen Erze in Oberfranken und der unter Preussen (Hohenzollern) beschriebenen Böhnerze.

Die Eisenerze des braunen Jura treten hier zwischen Sandsteinschichten auf. Bei Aalen und Wasseralfingen an der rauhen Alp sind sie besonders stark entwickelt. Es erscheinen hier fünf Lager von zusammen 18½ Fuss, während die bauwürdigen derselben 7, beziehungsweise 4 Fuss Mächtigkeit erreichen.

Der weisse Jura, der an sich eisenerzleer ist, besitzt auf seiner Oberfläche reiche Lagerstätten von Böhnerzen, welche Vertiefungen und Spalten oft bis zu nicht unbedeutenden Teufen erfüllen und an vielen Orten benutzt werden. Ausserdem hat Württemberg noch einige gangförmige Eisenerzlagerstätten von Bedeutung in dem Granite des Schwarzwaldes. Die Production von Eisenerzen betrug im Jahre 1862 640,542 Ctr.

#### 7. Baden.

Die Eisenerze des Grossherzogthums Baden kommen vor auf einigen Brauneisensteingängen im Granit des Schwarzwaldes und im Buntsandstein, besonders bei Pforzheim und Liebeneck und finden sich ferner am südöstlichen Rande des Schwarzwaldes als Böhnerze auf dem weissen Jura. Die Production von Baden betrug im Jahre 1862 274,042 Ctr.

<sup>1)</sup> Viebahn, S. 743. — <sup>2)</sup> Cotta, S. 367.

## A n a l y s e n.

Tabelle I. Magneteisenstein.

	1.	2.
Eisenoxyd . . . . .	69,24	—
Manganoxyd . . . . .	—	—
Eisenoxydul . . . . .	30,49	—
Manganoxydul . . . . .	—	—
Eisen . . . . .	—	27,12
Mangan . . . . .	—	0,99
Sauerstoff . . . . .	—	12,00
Wasser . . . . .	—	8,72 <sup>1</sup>
Thonerde . . . . .	—	7,98
Kalkerde . . . . .	—	0,85
Magnesia . . . . .	—	0,88
Kali . . . . .	—	—
Kieselsäure . . . . .	—	36,17
Phosphorsäure . . . . .	—	0,91
Arseniksäure . . . . .	—	—
Vanadinsäure . . . . .	—	—
Kohlensäure . . . . .	—	—
Kohle . . . . .	—	—
Glühverlust . . . . .	—	4,31
Schwefel . . . . .	—	—

<sup>1</sup> Nach dem Trocknen bei 120° C.

1. Magneteisenstein von Berggiesshübel in Sachsen. Analysirt von . . . . . In Granatoëdern (Rammelsb. Mineral. S. 157).

2. Von Grube Altefund bei Aumenau in Nassau. Analysirt auf der . . . . . Hütte zu Ruhrort (Privatmittheilung), die Grube gehört der Gesellschaft, . . . . . gl. Rotheisenstein. Das Erz ist am 7. Januar 1863 analysirt worden.

Tabelle II. B

	1.	2.	3.	4.	
Eisen . . . . .	43,80	38,73	39,73	35,96	3
Mangan . . . . .	Spur	1,64	Spur	0,73	(
Sauerstoff . . . . .	18,77	16,59	17,02	15,71	1
Kalk . . . . .	0,42	2,02	16,80 <sup>2</sup>	26,49 <sup>2</sup>	2
Magnesia . . . . .	0,04	1,41	—	1,43 <sup>2</sup>	
Thonerde . . . . .	11,15	11,09	3,46	3,46	
Kieselsäure . . . . .	17,79	1,41	19,99	14,69	1
Phosphorsäure . . . . .	1,10	1,64	0,33	0,60	
Schwefel . . . . .	Spur	—	0,02	Spur	
Wasser <sup>1</sup> . . . . .	1,17	3,70	0,95	0,61	
Glühverlust . . . . .	5,85	3,63	0,50	0,25	

<sup>1</sup> Bei 120° C.<sup>2</sup> Kohlensäure

1. und 2. Rother Eisenerz von Grube Rothenberg bei Diez in 1  
Analysirt im Mai 1863 und März 1864.

3. und 4. Rotheisenstein von Grube Bergmannsglück Nr. I. bei  
burg in Nassau. Analysirt im November 1862 und Juni 1865.

5. Rotheisenstein von Grube Bergmannsglück Nr. II. bei Allent  
Kurhessen. Analysirt im August 1865.

6. und 7. Rotheisenstein von Grube Rothenacker bei Weilburg in 1  
Analysirt im Mai 1863 und 1865.

ein.

7.	8.	9.	10.	11.	12.
39,98	43,62	45,38	41,13	39,48	38,44
Spur	0,54	Spur	Spur	Spur	1,10
17,13	18,91	19,44	17,62	16,92	16,91
—	0,44	0,28	0,32	Spur	Spur
Spur	0,21	Spur	0,62	0,52	0,78
7,68	3,04	6,08	7,52	8,46	9,21
24,70	28,44	26,66	28,49	25,00	19,14
0,46	0,47	0,36	0,30	0,14	0,52
0,10	0,02	0,08	0,05	0,15	Spur
4,53	1,32	0,89	1,49	5,01	5,10
5,76	2,83	1,37	2,26	4,60	8,61

aure Magnesia.

Rotheisenstein von Grube Rothenstein bei Weilburg in Nassau. Analysirt 1865.

11. Rotheisenstein von Grube Gottesgabe bei Weilburg in Nassau. Analysirt Mai 1864 und Juli 1863.

12. Rotheisenstein von Grube Joest bei Limburg in Nassau. Analysirt 1863 und December 1864.

Nr. 1 bis 12 sind auf der Phönix-Hütte bei Ruhrort, welcher die genannten Proben analysirt worden (Privatmittheilungen).



Tabelle III. Bra

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
									a.
Eisenoxyd . . . . .	86,77	81,41	—	71,71	75,51	68,70	70,46	67,8	51,10
Manganoxyd . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Eisenoxydul . . . . .	—	—	62,02	—	—	—	—	—	—
Manganoxydul . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	0,7	—
Eisen . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mangan . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sauerstoff . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Wasser . . . . .	13,23	17,96	8,05	8,23	12,99	11,55	11,12	10,3	28,80
Thonerde . . . . .	—	—	8,52	6,71	6,86	7,47	5,88	8,5	0,41
Kalkerde . . . . .	—	—	—	0,60	—	—	—	2,8	—
Magnesia . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	0,8	—
Kali . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	0,3	—
Kieselsäure . . . . .	—	0,17	21,25	13,00	5,80	11,80	13,04	7,9	9,20
Phosphorsäure . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	2,3	10,99
Arseniksäure . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	0,1	—
Vanadinsäure . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	0,1 <sup>1</sup>	—
Kohlensäure . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kohle . . . . .	—	0,46	—	—	—	—	—	—	—
Glühverlust . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Schwefel . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—

<sup>1</sup> Ausserdem Spuren von Chrom, Molybdän und Kupfer.<sup>2</sup> Analysirt nach

1. Von Grube Kuhbach bei Rübeland im Braunschweigischen H. Analysirt von Amelang (Rammelsb. Mineral. S. 149), sehr reines Stück.

2. Von Hüttenrode im Braunschweigischen Harze. Analysirt von M. (Rammelsb. Mineral. S. 150). Bemerkenswerth durch seinen hohen Wassergehalt.

3. Vom Altinger Stollen bei Liel in Baden. Analysirt von Wale (Rammelsb. Mineral. S. 151). Ein olivengrünes, schaliges Bohnerz, welches sich in 8 unter Abscheidung von gallertartiger Kieselsäure auflöst. Mittel aus zwei Analysen. Oxydul ist durch Berechnung gefunden, aber es wird nicht angegeben, ob auch 1 oxyd vorhanden gewesen.

4. bis 7. Bohnerze aus dem Revier Kandern in Baden, und zwar Nr. 4. Augen, 5. von Heuberg, 6. vom Altinger Stollen, 7. von Kandern.

8. Bohnerz von der Grube Eschwege bei Gebhardshagen in Br schweig. Analysirt von Müller (Nr. 4 bis 8 aus Rammelsb. Mineral. S. 151).

9 a. b. und 10. Raseneisenerze. Nr. 9 a. und b. von Leipzig in Sac Ersteres gelblichbraun, letzteres schwärzlichbraun, Nr. 10 von Polenz, Nr. 9 a. u analysirt von Erdmann, Nr. 10 analysirt von Karsten (Rammelsb. Mineral. S.

ein.

	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.	21.	22.
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	21,76	32,48	33,18	29,20	30,85	37,29	35,34	50,25	36,84	21,86	32,50
	7,07	Spur	Spur	Spur	Spur	—	Spur	—	Spur	8,50	6,97
	11,86	13,93	14,22	12,51	13,22	15,98	15,14	21,53	15,78	12,66	16,95
0	3,51	3,11	1,75	3,95	4,40	2,31	5,08	—	4,62	7,80	—
	15,31	13,82	12,37	14,01	13,45	1,49	3,45	1,59	6,36	11,53	1,61
5 <sup>3</sup>	5,47	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	0,57	Spur	0,65	3,30	3,09
	2,23	0,08	0,83	—	—	Spur	—	Spur	Spur	0,03	Spur
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	26,11	28,42	27,78	30,10	26,65	36,85	33,87	19,60	30,26	23,14	26,41
	0,94	0,86	1,54	0,77	0,78	0,45	0,96	0,58	0,66	1,40	1,35
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	6,22	6,74	7,22	10,15	10,85	5,70	5,75	6,92	5,23	9,17	10,82
	—	0,18	0,28	0,05	0,08	0,08	—	—	0,10	Spur	0,10

Proc. Sand. <sup>3</sup> Kohlensaurer Kalk. <sup>4</sup> Bei 120° C. in den Analysen 12 bis 22.Braunerz von Schmalkalden in Hessen. Analys. von Buchholz (Kar-  
enhüttenkunde II. S. 39).Brauneisenstein von Grube Heems bei Diez in Nassau. Analysirt im  
1864.nd 14. Brauneisenstein von Grube Lorheim bei Diez in Nassau.  
im November 1863 und Februar 1864.nd 16. Brauneisenstein von Grube Neuermuth bei Montabaur in  
Analysirt im October 1862 und April 1864.nd 18. Brauneisenstein von Grube Wolfsgraben bei Aumenau in  
Analysirt im November 1862 und December 1864.nd 20. Brauneisenstein von Grube Eisensegen bei Münster in  
Analysirt im Juli 1862 und December 1864.nd 22. Brauneisenstein von Eisengrube bei Diez in Nassau. Analy-  
bruar 1864 und Juni 1862.bis 22 sind auf der Phönix-Hütte zu Ruhrort, deren Eigenthum die genannten  
nd, analysirt (Privatmittheilungen).

**Statistische Uebersicht der Production in den Zollvereins-  
staaten im Jahre 1862 und 1863.**

	1862.		1863 *).
Hannover . . . . .	2,370,387	Ctr..	2,229,956 Ctr.
Braunschweig . . . . .	299,870	"	322,442 "
Communion-Harz . . . . .	45,790	"	53,800 "
Oldenburg . . . . .	19,040	"	66,190 "
Anhalt . . . . .	17,648	"	1,299 "
Sachsen . . . . .	1,002,199	"	623,824 "
Thüringen . . . . .	154,432	"	107,324 "
Kurfürstenthum Hessen . . . . .	341,154	"	358,570 "
Waldeck . . . . .	11,592	"	800 "
Grossherzogthum Hessen . . . . .	590,594	"	694,449 "
Nassau . . . . .	5,352,946	"	5,836,181 "
Bayern . . . . .	1,032,957	"	1,263,112 "
Württemberg . . . . .	640,542	"	690,356 "
Baden . . . . .	274,042	"	136,558 "
Hierzu noch Luxemburg (welches bei Belgien näher erläutert werden wird) mit . . .	7,890,000	"	7,700,000 "
Preussen producirt . . . . .	24,277,221	"	27,410,048 "
Daher die gesammten Staaten des deutschen Zollvereins . . . . .	44,320,414	Ctr.	47,494,909 Ctr.

\*) Während des Druckes veröffentlicht.

### III. Oesterreichische Monarchie <sup>1)</sup>.

#### 1. Oesterreich.

Ober- und Unterösterreich besitzt nur wenige grössere Eisenwerke und in Folge dessen auch nur geringen Bergbau auf Eisenerze.

1) Die wichtigsten Vorkommen sind die bei Pitten, welche im Jahre 860 über 93,000 Centner lieferten. Die dortigen Eisensteine bilden in Lager im Gneiss, welches aus zwei durch ein taubes Mittel von 4 bis Fuss getrennten Trümmern besteht und von einer Mächtigkeit von 2 bis zu einer solchen von 15 Fuss <sup>2)</sup> anwächst. Die Erze sind mehr oder weniger in Braunerze umgewandelte Spath-, Magnet- und Rotheisensteine, von denen letztere in den höheren Horizonten vorherrschen.

Ein ähnliches Vorkommen findet sich bei Harathof und auch die Braun- und Rotheisensteine von Scheiblingskirchen sind im Gneiss eingelagert. Noch nicht lange Zeit aufgeschlossen sind die bei Marbach an der Krems gefundenen Brauneisensteine, die zwischen krystallinischem Gneiss und Amphibolitschiefer gleichfalls im Gneiss eingelagert sind.

2) Bei Kottau kommen einentheils Magneteisensteine in den Hornblendeschiefern, anderentheils (im Bezirke Schrems) Thoneisensteine vor,

<sup>1)</sup> Die Eisenerzvorkommen der österreichischen Monarchie sind sehr vollständig von Karl von Hauer (Wien 1863) beschrieben. Aus diesem Werke ist daher hauptsächlich grösstentheils das hier Mitgetheilte unter Berücksichtigung der bisher befolgte Anordnung der Materie entnommen. — <sup>2)</sup> 1 Wiener Fuss = 1,007 preuss. Fuss = 0,3161 Meter. 1 öster. Klafter = 6,042 preuss. Fuss = 1,9026 Meter.

welche ein ausgedehntes, schon sehr weit abgebautes Lager von wenigen Zollen Mächtigkeit bilden. Diese Werke gehören zum grossen Theil der Franzensthaler-Gewerkschaft, welche 1860 über 14,000 Centner förderte.

3) Die Eisenerze von Reichenau, wo der ausgedehnte Spatheisenzug der Alpen beginnt, welcher sich bis Schwatz in Tirol auf eine Länge von 40 Meilen verfolgen lässt. Die Erze finden sich in den obersten Schichten der Grauwackenformation, in welchen sie, linsenförmige Massen oder Stöcke bildend, meist der Gebirgsschichtung parallel eingelagert, selten sie gangförmig durchsetzend vorkommen. Das Lager ist bei Grillenberg 1 bis 2, bei Altenberg 4, bei Kleinau 30 Klafter mächtig. Die Förderung betrug 1860 gegen 38,500 Centner.

## 2. Salzburg.

Die reichen Spatheisensteinlager von Salzburg treten in der Grauwackenformation auf und bilden eine Fortsetzung der Steierischen Erzlagertätten. Hauer unterscheidet zwei Gruppen:

1) Die Eisensteine von Dienten und Flachau, welche mit eisenhaltigen Dolomiten vorkommen und mit diesen linsenförmige Einlagerungen in den Schiefen bilden, meist wenige Fuss Mächtigkeit und ein durchschnittliches Aushalten von 20 bis 50 Klafter haben. Durch Ueberlagerung erreicht die ganze Erzführung zuweilen eine Mächtigkeit von 20 bis 30 Klaftern.

Sie werden besonders am hohen Priel, auf der Penkerötz, am Thurnberge, am Buchstein; bei der Nagelschmiede, in der Sommerhalte, am Kollmannsegg, auf der Korbachalpe, am Buchberg und bei Bischofhofen grösstentheils mittelst Tagebauen gewonnen.

2) Die Eisensteine von Werfen, welche am Flachenberge oder Winterauwaldberge und am Windisberge auftreten und der Formation des Buntensandsteins, welche die Grauwackenformation überlagert, angehören. Die Eisensteine bilden mehrere Lager von 1 bis zu 4 Klaftern reichender Mächtigkeit, welche durch taube Zwischenkeile von Dolomitbreccien und Schiefen getrennt sind. Die ganze Erzlagertätte erreicht zuweilen eine Mächtigkeit bis zu 20 Klaftern. Der Eisengehalt ist im Durchschnitt nur 24 bis 25 Proc.

## 3. Tirol.

Die Eisenerze von Tirol gehören meist den krystallinischen Schiefen an.

Es finden sich sehr reiche (bis 60 und 65 procenthaltige) Magnetkiese im krystallinischen, dem Glimmerschiefer eingelagerten Kalke bei Ossana im Sulzbergthale und ebenso im Chloritschiefer bei Frossnitz. Brauneisensteine finden sich in mächtigem Lager bei Laveio am Montefronte. Spatheisensteine treten im Thonschiefer am Lago bei Pillerssee in drei Lagern von 1 Fuss bis 5 Klaftern Mächtigkeit, dann im Thonglimmerschiefer bei Schwatz in der Fortsetzung

er ersteren, schliesslich aber auch im Kalke, welcher der Triasformation gehört, bei Oberlechthal (Vorarlberg); Rotheisensteine finden sich im basaltischen Gebirge als Lager bei Besagno.

#### 4. Steiermark.

Obwohl in Steiermark Eisenglanz bei Teethal in einem 7 Fuss mächtigen Lager auftritt, auch sonst, obwohl untergeordnet, Thoneisensteine und onige Brauneisensteine bei St. Stefan ob Leoben vorkommen, wo sie als bis 6 Klafter mächtige Auf- oder Einlagerungen mit Grauwackenkalken verbunden erscheinen, und ebenso Magneteisenstein bei St. Stefan und bei Plankogel im Thonschiefer gefunden wird, so besteht doch der Hauptreichtum dieser Provinz in Spath- und reinem Brauneisenstein.

Die bereits in Oesterreich und Salzburg auftretenden Spatheiseneinorkommnisse in der oberen Grauwackenformation erlangen hier eine grossartige Ausdehnung. Neben ihnen aber finden sich noch zahlreiche Spath- und Brauneisensteinlagerstätten in den krystallinischen Schiefern.

Zu letzteren gehören die bei Ober-Zeyring gewonnenen, im Kalke vorkommenden Erze, welche bei dem daselbst früher umgehenden Bleierzbergbau stehen gelassen worden waren.

Als Mittelglied, den halbkrySTALLINISCHEN Schiefern angehörig, ist nun das Vorkommen von Fröschnitz anzusehen, wo drei parallele Erze, welche mit Einschluss eines 1 bis 2 Klafter mächtigen Mittels ca 16 Klafter besitzen, hauptsächlich Brauneisenerze liefern.

Dagegen bilden die bei Neuberg beginnenden Spatheiseneinsteine eine mittelbare Fortsetzung der Lagerstätten von Reichenau; sie treten ebenfalls als linsenförmige Lager in den Grauwackenschiefern auf. Die Mächtigkeit der Erzmittel erreicht bei Altenberg 2 Klafter, bei Bohnkogel im Hauptlager 6 bis 8 Fuss, im Weisserzlager 6 Fuss.

Weniger rein als hier sind die kalkreichen Spath- und Brauneisensteine von Veitsch. In vielen, wenig mächtigen parallelen Mitteln treten diese Spatheiseneinsteine bei Feisterek und Eibelkogel auf, welches letztere Vorkommen indessen weiter im Liegenden der Formation erscheint und sich durch den die Brauneisensteine begleitenden rothen Glaskopf auszeichnet ist.

Eine der reichsten Erzlagerstätten des nördlichen Spatheiseneinsteintalzugs der Alpen ist die in der Gollrad, südlich von Mariazell. Sie bildet zwei Hauptlagerstätten von 2½ bis 8 und ½ bis 3 Klafter Mächtigkeit. Spatheiseneisen herrscht hier vor, Eisenglimmer, Kalk, Quarz und Schiefermittel, auch wohl Kupferkies verunreinigen ihn zuweilen. Nach dem Rösten enthalten die Erze 40 bis 44 Proc. Eisen.

Die mächtigste Spatheiseneisenlagerstätte der Nordalpen ist aber der Eisberg bei Eisenerz, auf welchem zugleich der ergiebigste und ausgedehnteste Bergbau Steiermarks umgeht. Die Erzlagerstätte liegt zwischen Grauwackenkalkstein und buntem Sandstein und ist eine stockförmige.

mige Masse von 30, ja zuweilen 90 Klafter Mächtigkeit. Durch taube Kalksteinmittel wird das Erzlager in einzelne Bänke gesondert. Das Haupterz bildet feinkörniger Spatheisenstein, der zum Theil durch Verwitterung in Brauneisenstein (Blauerz) übergegangen ist.

Sodann tritt ein bis 60 Klafter mächtiges, 6 bis 8 Klafter edle Erzführendes Spatheisensteinlager bei Radmer auf, und im Westen schliessen die bis 20 Lachter mächtigen Lager bei Lietzen diesen bedeutenden Erzzug in Steiermark, bis nach längerer Unterbrechung in Salzburg (s. oben) der Erzreichtum von Neuem beginnt.

Ein anderes aber auch bedeutendes Spath- und Brauneisensteinvorkommen ist das von Missling, welches der eocänen Formation angehört. Hier treten die Erze von Faustgrösse bis zu Putzen von einigen 100,000 Centnern auf. Analog ist das Erzvorkommen bei Montpreis.

In der Anthracitformation erscheinen die Erze bei Turrach, wo sie in linsenförmigen Lagern im Kalke brechen, aber hauptsächlich aus Brauneisensteinen bestehen, welche zuweilen in Glaskopf (Pecherz) übergehen, im Allgemeinen übrigens von lockerer, mürber Beschaffenheit sind.

## 5. Kärnthen.

Der Kärnthenische Eisenerzbergbau bewegt sich ausschliesslich auf dem sogenannten südlichen Eisensteinlagerzug, der von Gmünd in Oberkärnthen im nördlichen Theile der Provinz bis in das Lavantthal fortstreicht und zum Theil den krystallinischen Schiefern, zum Theil (im Westen) der Steinkohlenformation angehört. In ersteren treten vorwiegend Spath-, in letzterer Brauneisensteine (aus Schwefelkies entstanden) auf.

Die wichtigsten Lagerstätten in den krystallinischen Schiefern befinden sich:

1) Bei Friesach. Sie zeigen sich mit Kalk sowohl im Gneiss als im Glimmerschiefer und bestehen aus Linsen und Stöcken, am Ausgehenden Braun-, in der Teufe Spatheisensteine führend. Das bei Ols bebaute Eisenerzlager ist beispielsweise 18 Fuss, das bei Gaisberg 15 bis 18 Klafter mächtig. Eisenkies verunreinigt besonders in ihrer Erstreckung nach Westen zu die Erze.

2) Bei Hüttenberg, wo gleichfalls Kalk im Glimmerschiefer als erzführendes Gestein vorkommt. Zwei Kalklager zeichnen sich durch ihren Erzreichtum aus, während zwei andere erzleer sind.

Im Löllinger Revier unterscheidet man vier Lager, von denen das Grossatlacher bis zu 40 Klafter Mächtigkeit erlangt, während man im Hüttenberger Revier neben vier Haupt- noch mehrere Nebenmittel kennt, welche als Trümmer der ersteren erscheinen.

Sehr verschiedenartige Erze kommen im Kalkstein bei Waldenstein vor, so Eisenglanz als Stockwerk, mit 20 Klaftern Mächtigkeit, und Brauneisenstein, theilweise als Glaskopf auf drei 10, 20 und 12 Klafter mächtigen Lagern bei Theissenegg, während bei Wölch Spath- und Braun-

in auf stockwerksartigen Lagern bis zu 4 Klaftern Mächtigkeit

untergeordnete Vorkommnisse von Braun-, Thon- und Spatheisensteinen sich in dem eisenreichen Gebirge um Kremsalpe und einigen Orten, wo sie hauptsächlich dem Kohlengebirge angehören.

## 6. Krain.

Die Eisenerze in Krain sind sehr mannigfaltiger Art, theils Spatheisensteine, theils Böhnerze, Roth-, Thon- und Brauneisensteine.

Die Spatheisensteine kommen in dem nordwestlichen, sich an Kärnten anstossenden Theile Krains vor und zwar bei Sava in Linsen, welche in der Steinkohlenformation angehörigen schwarzen Schiefer liegen und zu 8 Klaftern Mächtigkeit erreichen und ebenso, aber unter ungleichen Verhältnissen, bei Jauerburg.

Böhnerze werden bei Feistritz in der Wochein in sehr unregelmässigen Massen auf einem Hochplateau von Kalkstein gewonnen. Sie liegen unter einer 60 bis 90 Fuss mächtigen Decke von unregelmässigem Kalkstein in Körnern und Kugeln mit Kalksteintrümmern und Lehm zusammen. Dies Gemenge heisst Lavora und findet sich theils auf dem Plateau, theils in den sich in denselben hineinziehenden Spalten und Klüften.

Das Erz besteht vorherrschend aus Braun-, seltener aus Roth- und Böhnerze.

Unterkrain finden sich Eisensteine in den Diluviallehmen regellos zerstreut, besonders bei Neustadt, Möttling und Tschernembl, welche aus Eisenoxydhydrat, seltener nur aus Eisenoxyd bestehen.

Die Spatheisensteine, meist sehr quarzreicher Beschaffenheit, führen die obersten Schichten bei Resniribb, Hrasten, Pillichberg, Auersberg und Grottschitz.

## 7. Böhmen.

Die Eisenerzvorkommnisse in Böhmen sind sehr zahlreich. Sie finden sich theils in den vier Grenzgebirgen des Landes und deren Formationen den bereits beschriebenen von Preussen (in den Sudeten von Sachsen (im Erzgebirge), von Bayern (im Fichtelgebirge, im Oberen und böhmischen Walde) und von Oesterreich und den noch zu erwähnenden von Mähren an, theils sind sie der das innere Böhmen erfüllenden silurischen Formation eigenthümlich.

Im Riesengebirge treten z. B. Eisenerze in Gängen bei Grossaupa und Grottschitz den krystallinischen Schiefermassen an.

Im Erzgebirge und Fichtelgebirge schliessen sich hauptsächlich die obersten Schichten des Egerer Kreises an, worin bei Neudeck, Joachimsthal und Bärenstein Magnet- und Rotheisensteine in Verbindung mit Gneiss aufzutreten, während bei Irrgang Rotheisenerze in Gängen und Hornsteingängen im Bereiche des Granites und krystallinischen Schiefermassen auftreten.

erze bei Kunstadt in Flötzen von 9 bis 11 Zoll und bei Letto-  
erartigen Stöcken von 3 Klaftern Mächtigkeit.

hlesien beschränkt sich die Eisensteingewinnung hauptsächlich  
it verbreiteten Vorkommnisse im Karpathensandstein, welche  
h Duckelbau gewonnen werden.

#### 9. Galizien und Krakau.

isensteine des Krakauer Gebietes sind ausser einigen in der  
Zokopana gewonnenen Braun-, Roth- und Spatheisensteinen  
rosiderite, welche in der Kreide- und Tertiärformation am  
birge vorkommen, Flötze von wenigen Zollen und geringem  
bilden und besonders im Wadowicer Kreise gewonnen werden,  
sche (galmeihaltige) Brauneisenerze, die nesterweise vorkommen  
lich bei Byczyna, Długossyn, Lussowskiegóry und Jaworzno in  
Galmeifeldern gewonnen werden <sup>1)</sup>.

#### 10. Bukowina.

ukowina enthält Eisenerze theils in den Karpathenbildungen,  
ensteinen unter gleichen Verhältnissen wie in Galizien auftreten,  
ers bei Stulpikany ausgebeutet werden im nördlichen Theile,  
n Glimmerschiefeln Braun- und Schwarzeisensteinlager, Eisen-  
iefer und Rotheisensteinlager, und Magneteisensteinlager, welche  
um Jakobeny gewonnen werden, im südlichen Theile.

#### 11. Ungarn.

und Magneteisensteine bilden die Haupteerze in Ungarn.  
isensteine treten in den krystallinischen Schiefeln in der Ge-  
chemnitz, Bries und Rosenberg auf, im Thonschiefer finden  
rossartigen Lagerstätten des Zipser und Gömörer Comitates,  
leutendsten Lagerzüge die von Rosenau, Csetnek und Zelesnik  
sind, während stockförmige Einlagerungen sich bei Schmöllnitz  
ie von Dobschau an der Grenze von Thonschiefer und Grün-  
einer Mächtigkeit von 20 Klaftern finden.

teisensteine treten in diesem Gebiete als Stöcke bei Rosenau  
z, Brauneisensteine als Lager bei Libethen, Pojnik und an-  
r Nähe von Neusohl gelegenen Orten auf.

finden sich zwischen den Ausläufern des niederen Tatra-  
d dem Matragebirge Brauneisenerzlager in den krystallinischen  
o besonders bei Diósgyör im Borsoder Comitete.

an Eisensteinen ist die Umgegend von Rézbánya, in dem hier-  
nten Bergcommissariat. Hauer sagt, dass es kaum eine Ge-

---

die schlesischen Vorkommnisse unter Preussen.  
tallurgie. II.



nden mächtigen Brauneisensteinlager, die häufig einen stockförmigen Charakter zeigen und die mit Diabas und Serpentin verbundenen Rothsensteine bei Alsó-Rakos und Vargyas, während an den Rändern des achytischen Hargittagebirges bei Szent-Keresztbánya und im Karpathenndstein bei Kovaszna, sowie schliesslich im Kohlengebirge des Sylthales hneisensteine von geringerer Bedeutung auftreten.

#### 16. Dalmatien.

In Dalmatien finden sich am Monte Promina in der Nähe von Dernis hr als zehn Thoneisensteinlager von 4 bis 5 Fuss Mächtigkeit.

#### b. A n a l y s e n.

Die folgenden Analysen sind zum grössten Theil dem Werke Hauer's er die Eisenerzvorkommen in Oesterreich entnommen. Diese Analy- sind in dem chemischen Laboratorium der k. k. geologischen Reichs- stalt ausgeführt worden, offenbar aber unter sehr verschiedenen leiten- n Gesichtspunkten. Oft ist es nur darauf angekommen, den in Säuren löslichen Theil oder den Gehalt an Eisen zu bestimmen, zuweilen sind neuere Analysen angestellt worden. Es werden alle Resultate wort- treu wiedergegeben und man wird daraus ersehen, dass eine grosse Zahl rselben kein Bild von der richtigen Zusammensetzung der Erze giebt, wohl man in vielen Fällen das Richtige errathen kann. Wenn z. B. sub belle III. (Brauneisenstein) 1. bis 4. (von Pitten) kein Wassergehalt gegeben wird, so muss man schliessen, dass die Analysen mit geröstetem aterial vorgenommen wurden. Aus welchem Grunde hier das Mangan, Oxydul, dagegen z. B. 6. als Oxyd, bei 11. bis 18. als Oxydoxydul, i 47. bis 53. sogar als metallisches Mangan aufgeführt wird, ist nicht hl zu ergründen. Wenn ferner zum Beispiel unter Tabelle I., Mag- teisenstein, bei 5. und 6. nur Eisenoxyd, kein Oxydul aufgeführt ist, sieht man wohl, dass das gesammte Eisen als Oxyd bei der Analyse stimmt wurde. Da die Zuverlässigkeit einer Analyse nur aus den wirk- h gewonnenen Resultaten beurtheilt werden kann, so schien eine genaue iedergabe zweckmässiger, als eine wenn auch übersichtlichere, aber auf rechnung gegründete Umarbeitung. — Die Analysen, die aus anderer elle als der k. k. geologischen Reichsanstalt stammen, sind bei ihrer mmer mit einem † versehen. — Die Anordnung der Analysen unter n einzelnen Erzgattungen folgt der bei der Beschreibung zur Leitschnur nommenen Eintheilung nach Kronländern, wodurch das Auffinden der lagerstätten, zu welchen die Analysen gehören, ohne Schwierigkeit wird folgen können.

Tabelle I. Magneteisenstein.

	1.†	2.†	3.†	4.†	5.	6.
Eisenoxyd . . . . .	69,87	68,40	74,96	67,59	68,3	70,0
Eisenoxydul . . . . .	29,64	30,88	25,04	32,54	—	—
Kalk . . . . .	—	—	—	—	—	5,4
Unlösliches . . . . .	—	—	—	—	30,7	23,4

1. Octaeder aus dem Chloritschiefer in Tirol. Analysirt von Karsten (Rammelsb. S. 157). Nach Abzug von 3,31 Titaneisen.

2. Aus dem Zillerthal in Tirol. Krystallisirt, analysirt von Fuchs (loco cit.).

3. Octaeder von Schwarzenstein im Zillerthal in Tirol. Analysirt von v. Kobell (loco cit.). Mittel aus drei Analysen.

4. Octaeder von Greiner im Zillerthal in Tirol. Specif. Gewicht 5,148, analysirt von Rammelsb. (loco cit.).

5. und 6. Magneteisenstein von Deutsch-Lodenitz (Ferdinandszeche) in Mähren, aus den krystallinischen Schiefen. Die Analysen (Hauer, Eisenerzvorkommen, S. 116) geben nur Eisenoxyd, woraus geschlossen werden muss, dass das Eisen in dieser Form bei der Analyse gewonnen worden ist, entgegen andererseits die Summe eine Umrechnung auf Eisenoxydoxydul nicht wohl gestattet.

Tabelle II. Rotheisenstein.

	1.	2.	3.	4.
Eisenoxyd . . . . .	24,2	82,5	73,1	45,2
Manganoxydul . . . . .	—	—	—	—
Kalk . . . . .	13,0	—	—	47,5
Magnesia . . . . .	—	—	—	—
Unlösliches <sup>1</sup> . . . . .	50,75	17,0	26,2	6,7

<sup>1</sup> In Säuren.

1. Thoniger Rotheisenstein von Dreistätten in Oesterreich.

2. und 3. Rotheisenstein von Polleitz bei Aussee und Pinke bei Mährisch Neustadt in Mähren, aus dem Gneiss.

4. Von Deutsch-Lodenitz (Ferdinandszeche) in Mähren, aus den krystallinischen Schiefen.

Tabelle III. Brauneisenstein.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
1 . . . . .	69,0	68,8	65,2	70,5	38,0	35,5
xyd . . . . .	—	—	—	—	—	3,7
xydul . . . . .	5,5	4,1	5,7	—	—	—
xydoxydul . . . . .	—	—	—	—	—	—
xydoxydul . . . . .	8,5	14,25	1,6	0,2	—	—
urter Kalk . . . . .	—	—	—	—	—	—
ure Magnesia . . . . .	—	—	0,5	0,75	—	—
re . . . . .	—	—	—	—	—	—
es <sup>1</sup> . . . . .	12,0	8,25	21,0	20,25	53,9	—
st . . . . .	—	—	—	—	8,3	—
st . . . . .	—	—	—	—	—	9,7

<sup>1</sup> In Säuren.

s 4. Brauneisensteine (offenbar nach dem Glühen) von Pitten in  
 sich. Im Grossen werden ungefähr 33 Proc. Eisen ausgebracht.

von Marbach an der Krems in Oesterreich. Im Grossen geben  
 oc. Eisen.

Eisenschüssiger Thonkieselschiefer von Dienten in Salzburg.  
 terten Zustände. Im Grossen geben sie 12 bis 20 Proc. Eisen.

Tabelle III. Bra

	7.	8.	9.	10.	11.	12.	
Eisenoxyd . . . . .	44,6	41,6	65,6	56,6	75,0	75,7	7
Manganoxyd . . . . .	—	—	—	—	—	—	.
Manganoxydul . . . . .	—	—	—	—	—	—	.
Manganoxydoxydul . . . .	—	—	—	—	4,01	3,48	.
Kalk . . . . .	—	—	—	16,5	1,06	—	.
Kohlensaurer Kalk . . . .	21,3	5,1	12,8	—	—	—	.
Magnesia . . . . .	—	—	—	21,5	0,23	0,6	8
Kohlensaure Magnesia . . .	2,4	34,0	—	—	—	—	.
Thonerde . . . . .	2,6	—	—	0,6	—	—	.
Kieselsäure . . . . .	12,5	4,5	7,8	3,2	—	—	.
Unlösliches <sup>1</sup> . . . . .	—	—	—	—	4,4	9,1	1
Wasser . . . . .	14,9	13,5	12,0	—	—	—	.
Glühverlust . . . . .	—	—	—	—	15,0	10,9	1

<sup>1</sup> In Säuren.

7. Von Schäfferöztz  
 8. Von Flachenberg und Moosberg  
 9. Höhlner Brauneisenstein  
 10. Gerösteter Windesberger Brauneisenstein  
 11. bis 18. Brauneisenerze vom Erzberg in Steiermark, und :  
 genden Zechen:
11. Von Dreifaltigkeit im Weingarten. } Der mittlere Eisengehalt  
 12. Von Joseph in Zinnobel. } Proc., in den Blauerzen
7. Von Schäfferöztz  
 8. Von Flachenberg und Moosberg  
 9. Höhlner Brauneisenstein  
 10. Gerösteter Windesberger Brauneisenstein  
 11. bis 18. Brauneisenerze vom Erzberg in Steiermark, und :  
 genden Zechen:
11. Von Dreifaltigkeit im Weingarten. } aus der Nähe  
 12. Von Joseph in Zinnobel. } in Salzburg.  
 geben sie 24  
 Eisen.

(Fortsetzung).

16.	17.	18.	19.	20.	21.	22.	23.	24.	25.
85,2	89,0	80,2	81,8	78,0	42,8	31,6	44,4	30,6	22,6
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,04	3,36	2,4	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	0,8	1,7	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,7	Spur	1,28	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	27,6	38,8	28,5	42,8	52,8
—	—	—	—	—	14,7	15,3	15,5	11,7	19,2
3,0	0,08	3,8	1,8	6,3	—	—	—	—	—
—	—	—	15,6	14,0	12,3	13,9	11,6	14,9	5,4
9,0	7,25	12,1	—	—	—	—	—	—	—

n Anna in Weissstein.

n Joseph in Kogel.

n Schutzensel in Wismath.

n Achaz in Leiten

n Caspar in Sauberg

n Justina in Altenberg

sogenannte Blauerze,  
d. h. reinere Braun-  
eisensteine.

20. Von Paternion in Kärnthen, selteneres Vorkommen.

5. Oolithische Brauneisenerze von Laibach in Krain.

Der mittlere Eisengehalt  
beträgt 51,78 Proc., in den  
Blauerzen 58,8 Proc.

# Die Eisenerze.

Tabelle III. Brauneis

	29.	30.	31.	32.	33.	34.	35.
Brauneis	85,2	71,4	55,5	35,2	85,8	66,6	80,0
Brauneis	—	—	—	—	—	—	—
Brauneis	—	—	—	—	—	—	—
Brauneis	—	—	—	—	—	—	—
Brauneis	—	—	—	—	—	—	—
Brauneis	—	—	—	—	—	—	—
Brauneis	—	—	—	—	—	—	—
Brauneis	—	—	—	—	—	—	—
Brauneis	Spur	Spur	4,0	23,5	Spur	4,6	2,0
Brauneis	2,0	6,6	6,7	26,5	2,7	16,7	3,5
Brauneis	—	—	—	—	—	—	—
Brauneis	12,6	13,8	3,6	10,2	11,4	12,9	12,5
Brauneis	—	—	—	—	—	—	—

<sup>1</sup> In Säuren

36. Brauneisensteine, ebendaher.

37. Linsenförmiger Brauneisenstein von Březina, südlich von Ra... der Silurformation in Böhmen.

38. Linsenförmiger Brauneisenstein von Chlenowitz in Böhmen. Silurformation in der Umgebung von Březina.

39. Dichter Brauneisenstein von Hlinist in Böhmen. Aus der Silur... in der Umgebung von Březina.

40. Linsenförmiger Eisenstein von Hořelitz in Böhmen. Aus der... in der Umgebung von Březina.

(Fortsetzung).

5.	36.	37.	38.	39.	40.	41.	42.	43.	44.	45.
,3	33,8	33,1	43,9	35,6	21,6	41,1	42,34	68,00 <sup>2</sup>	37,7	44,4
,2	4,4	6,2	5,0	7,3	5,2	5,2	23,02	2,00 <sup>3</sup>	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
,4	1,7	2,5	3,1	5,2	1,8	2,1	6,70	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	Spur	9,8
,2	3,2	3,1	1,8	1,0	0,2	1,0	Spur	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,2	7,3
2	12,8	13,7	8,6	15,3	12,1	8,9	—	—	1,2	4,2
4	35,1	28,3	25,6	23,3	46,4	31,5	—	18,00	—	—
—	—	—	—	—	—	—	10,59	—	50,1	18,0
—	—	—	—	—	—	—	—	12,00	10,1	15,2
1	7,3	9,1	9,9	10,3	11,3	9,2	17,78	—	—	—

<sup>2</sup> Nebst wenig Thonerde.<sup>3</sup> Manganoxyd + Kalk.

Brauneisenstein von Skamelno in Böhmen. Aus der Silurformation in der Umgebung von Březina.

Dichter Brauneisenstein von Witinka in Böhmen: Aus der Silurformation der Umgebung von Březina.

Linsenförmiger dichter Brauneisenstein von Wolešna in Böhmen. Silurformation in der Umgebung von Březina.

Erdiger Brauneisenstein von Strazowitz in Mähren, aus dem Geröll. Oberflächlich zerstreute Stücke von Austerlitz in Mähren.

Id 45. Krakauer oder Bydziner Erz, Brauneisenstein aus dem Muschelkalk von Rakau.

Tabelle III. Braune

	46.	47.	48.	49.	50.	51.	52.
Eisenoxyd . . . . .	74,0	48,6	57,6	47,8	68,5	46,3	74,4
Manganoxyd <sup>1</sup> . . . . .	—	0,8	Spur	Spur	Spur	1,1	12,3
Manganoxydul . . . . .	—	—	—	—	—	—	—
Manganoxydoxydul . . . . .	—	—	—	—	—	—	—
Kalk . . . . .	—	—	—	—	—	—	—
Kohlensaurer Kalk . . . . .	5,5	—	—	—	—	—	—
Magnesia . . . . .	—	6,4	3,0	4,3	2,8	1,0	1,5
Kohlensaure Magnesia . . . . .	8,4	—	—	—	—	—	—
Thonerde . . . . .	2,0	13,5	12,9	14,3	15,5	13,3	5,1
Kieselsäure . . . . .	—	21,8	16,9	23,5	0,9	29,8	0,1
Unlösliches <sup>2</sup> . . . . .	10,7	—	—	—	—	—	—
Wasser . . . . .	—	8,8	9,4	10,0	12,1	8,4	6,1
Glühverlust . . . . .	—	—	—	—	—	—	—

<sup>1</sup> Ohne Angabe der Oxyd

46. Brauneisenstein von Wittanowitz, aus dem Muschelkalk in geröstet.

47. bis 50. Brauneisenstein von Rhonitz in Ungarn, aus dem kryst. Thonschiefer.

51. bis 53. Brauneisenstein von Rhonitz in Ungarn, aus dem kryst. Thonschiefer.



in (Fortsetzung).

55.	56.	57.	58.	59.	60.	61.	62.	63.	64.	65.
68,46	46,3	74,4	56,8	62,4	58,1	62,1	68,9	90,9	83,0	66,9
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	1,1	12,3	0,9	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,9	1,0	1,3	1,7	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15,4	13,4	5,2	15,0	—	—	—	—	—	—	—
0,95	29,81	0,6	16,5	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	25,1	25,4	26,4	26,6	4,7	4,7	23,6
12,1	8,4	6,1	8,4	12,5	16,5	11,5	4,5	4,4	12,0	9,9
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

47. bis 53.

<sup>2</sup> In Säuren.

54. bis 58. Brauneisenstein aus dem Gömörer Comitatz in Ungarn, vom ge Zelecznik, Nr. 54 und 55 von Kubinka, Nr. 56 und 57 von Rakos, Nr. 58 von yges.

59. bis 62. Brauneisenstein von Lockenhaus in Ungarn, aus dem Tertiär-irge.

63. Brauneisenstein von Pozeg in Slavonien, aus dem Porphyrtuff.

64. und 65. Brauneisenstein von Moslavina in Slavonien, aus dem Löss.

senstein.

	10.	11.†	12.†	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.
42	54,05	55,64	43,83	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	63,0	62,0	67,0	66,9	16,9	82,1	63,9	76,5
06	2,8	—	11,30	—	—	—	—	—	—	—	—
08	1,9	2,8	7,31	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	0,3	0,92	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	10,0	3,6	11,9	1,9	42,4	0,9	2,9	1,2
0	2,66	1,77	2,44	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	7,2	2,5	6,7	8,0	22,0	9,0	6,5	9,0
—	38	38,35	35,12 <sup>2</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	3,4	6,2	4,6	—	—	—	—	—
—	—	—	—	15,2	24,4	9,3	22,5	17,3	7,3	25,4	12,3
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

<sup>2</sup> Kohlensäure und Wasser.

chnitt 42,2 Proc. Eisen. Minder reine Spatheisensteine enthalten bis zu 9,37 und 8,8 Proc. thonig-quarzige Beimengungen.

teilweis zersetzter Spatheisenstein von der Wölch in Kärnthen, a Rosengarten, Farbe braunschwarz, krystallisirt.

Alvaria Erz  
 Rescower Erz  
 Ittanowitz Erz

{ aus dem Muschelkalk in Krakau (dürften wegen ihres grossen Gehalts an in Säuren unlöslichen Bestandtheilen wohl besser als Thoneisensteine zu bezeichnen sein.

20. Spatheisenstein von Ruszkberg in der Serbisch-Banater nze, aus den krystallinischen Schiefer.

## eisenstein.

	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	40,94	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	36,60
	90,1	89,0	58,1	64,6	40,18	53,44	42,25	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	21,86	—
	—	—	—	—	—	—	—	1,94	—
	0,3	0,5	0,4	0,2	—	—	—	—	3,42
	—	—	—	—	—	—	—	1,48	—
	3,3	4,1	4,5	3,7	1,20	8,23	4,29	—	0,63
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	6,50	8,75	9,64	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	5,6	5,8	34,9	30,2	50,13	28,32	42,40	3,00	19,75
	—	—	—	—	0,60	0,57	0,68	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	30,78	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Von Buštěhrad.

bis 11. Von Rakonic. } Sphärosiderite aus dem Steinkohlengebirge Böhmens.  
 Von Wottowitz. }

bis 15. Thonige Sphärosiderite von Brandeis in Böhmen (Steinkohlen-  
 formation).

Sphärosiderit von Strazowitz in Mähren, aus dem Gerölle.

Sphärosiderit von Moravan bei Gaya in Mähren, aus dem Letten.

Tabelle V, I

	18.	19.	20.	21.	22.	23.
Eisenoxyd . . . . .	—	30,66	23,80	—	—	—
Eisenoxydul . . . . .	—	—	—	—	—	—
Eisen <sup>1</sup> . . . . .	33,36	—	—	—	—	—
Kohlensaures Eisenoxydul	—	—	—	80,4	38,9	76,6
Manganoxyd . . . . .	—	—	—	—	—	—
Manganoxydul . . . . .	—	6,67	21,60	—	—	—
Kalk . . . . .	—	15,68	11,90	—	—	—
Kohlensaurer Kalk . . .	12,88	—	—	0,4	0,7	1,0
Magnesia . . . . .	—	3,90	2,63	—	—	—
Kohlensaure Magnesia . .	3,90	—	—	—	—	—
Kieselsäure . . . . .	—	7,00	4,80	—	—	—
Thonerde . . . . .	—	3,20	1,60	—	—	—
Kiesel-Thon . . . . .	—	—	—	—	—	—
Unlösliches <sup>2</sup> . . . . .	22,46	—	—	12,2	55,6	17,5
Wasser . . . . .	—	—	—	—	—	—
Glühverlust . . . . .	—	—	—	—	—	—
Kohle u. organ. Substanz	—	—	—	7,0	4,8	2,9

<sup>1</sup> Ohne Angabe der Oxydationsstufe.<sup>2</sup> In Säuren.

18. Sphärosiderit von Morawan bei Gaya in Mähren, aus dem Lett  
 19. Sphärosiderit von Thonfeld  
 20. Sphärosiderit von Boschowitz } oberflächliches Vorkommen. Mäh

ein (Fortsetzung).

26.	27.	28.	29.	30.	31.	32.	33.	34.	35.
—	—	—	—	41,6	58,6	55,45	71,6	72,63	34,02
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
72,4	81,3	90,4	82,8	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	Spur	—	—	—	—
0,9	1,2	0,8	1,0	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	21,6	9,9	0,42	7,2	0,25	17,23
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17,7	0,8	5,5	0,6	12,8	15,9	25,86	10,5	15,19	25,0
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	22,0	16,2	18,12	10,9	13,0	22,0
9,0	16,7	3,3	15,6	—	—	—	—	—	—

is 29. Thoneisensteine aus dem kohlenführenden Lias bei Steierdorf  
 .rn; die Eisensteine sind nach den neun bekannten Lagen oder Flötzen geordnet.  
 bis 35. Thoneisensteine von Dernis in Dalmatien.

## Die Eisenerze.

c. Eisenerz-Production im Jahre 1858 (resp. 1857<sup>1</sup>).

Kronland.	Berghauptmannschaft.	Ort oder Gewerkschaft.	Wiener Centner <sup>2</sup> .	Zoll-Centner.
In Oberösterreich . . . . .	Steyr	{ bei Pitten . . . . . von der Rudolphthaler Gewerkschaft . . von der Franzensthaler Gewerkschaft . . bei Rohrbach . . . . . bei Kottau . . . . . bei Reichenau . . . . .	95,516 18,074 19,148 150 13,005 37,149	
In Unterösterreich . . . . .	Steyr			205,007
			183,042	
		{ bei Dienten . . . . . bei Flachau . . . . . bei Werfen . . . . . bei Mauterndorf . . . . . bei Kendelbrück . . . . . bei Flachenberg . . . . .	21,670 33,860 137,580 9,189 5,370 5,670	
In Salzburg . . . . .	Hall			238,940
			213,339	
		{ bei Osanna . . . . . bei Pillensee . . . . . bei Schwatz . . . . . bei Frossnitz . . . . .	4,754 54,950 176,432 (?)	
In Tirol . . . . .	Hall			961,472



## Eisenerz-Production im Jahre 1858, resp. 1857. (Fortsetzung.)

K r o n l a n d.	Berghauptmannschaft.	Ort oder Gewerkschaft.	Wiener Centner.	Zoll-Centner.
Ungarn . . . . .	{ Schemnitz Pressburg Ofen Schmölnitz Nagybány	. . . . .	Transport . . . 14,090,524	15,781,386
			420,000 (?) 45,000 (?) 2,690,000 (?) 135,000 (?)	
Kroatisch-Slavonische Militärgrenze .	Laibach	{ bei Tergove . . . . . bei Topusko . . . . .	3,290,000 18,500 (?) 9,354	3,684,800
Serbisch-Banater Militärgrenze . . .	Oravicza	bei Ruszkeberg . . . . .	27,854	31,196
Kroatien und Slavonien . . . . .	Laibach	{ bei Rude . . . . . bei Modruspotok . . . . .	100,000 45,000 (?) 55,224	112,000
			100,224	112,251
Siebenbürgen . . . . .	Zalathna	{ bei Govaadia . . . . . bei Poduroj . . . . . bei Zalasd . . . . . bei Hátszazel . . . . . bei Magyar Hermany . . . . . bei Füle . . . . . bei Lovete . . . . . bei Thoroczko . . . . .	83,100 182,490 8,156 4,700 5,170 100,000 60,000 14,755	
			458,371	513,376
		Summa . . . 18,086,973		20,236,009

Gegenwärtig stellt sich die Production etwa auf 20,000,000 Centner, d. h. 22,400,000 Zoll-Centner.



## IV. F r a n k r e i c h.

## a. Vorkommen.

Frankreich besitzt zwar, wie die bisher geschilderten Länder, Eisenerze in allen Formationen und in grosser Mannigfaltigkeit, hervorragende Stellung nehmen aber nur die Brauneisenerze ein, welche theils in der krystallinischen Kalke der Pyrenäen, theils den Uebergangskalken der südlichen Sevensen angehören, theils in und auf der Jura- und Kreideformation des nordöstlichen Frankreichs vorkommen.

Man kann zwölf wichtige Gruppen von Eisenerzvorkommen unterscheiden <sup>1)</sup>).

## 1. Nordöstliche Gruppe.

Diese Gruppe umfasst die Vorkommen an der Maas, Mosel und in den Ardennen, sowie die Districte Nord und Pas de Calais und ist die wichtigste von allen. Die Eisenerze sind theils Brauneisensteine, welche in dichter Beschaffenheit gang- oder lagerförmig auftreten, vorzüglich in aushaltenden Lagern, die der Lias- und Juraformation angehören, vorkommen, aber auch als Bohnerze jener, sowie der Kreideformation aufgelagert sind; theils Thoneisensteine aus dem Steinkohlengebirge.

Die wichtigsten Lagerstätten sind die an Mosel und Maas auftretenden oolithischen Eisenerze, welche als Körner oder Linsen in Thon oder eisenschüssigem kalkigem Bindemittel weit und gleichmässig aushaltende Flötze in dem unteren Lias bilden und besonders in den Umgebungen von Thionville und zwischen Metz und Nancy ausgebeutet werden. Theils kommen sie über den Thonen jenes Formationsgliedes, theils darunter vor, in ersterer Lage namentlich bei Briey und Thionville, in letzterer bei Novéant und Umgegend.

Die Bohnerze finden sich häufig an denselben Orten den Gesteinen aufgelagert und deren Spalten ausfüllend mit kalkigem Bindemittel, und thonige Sande eingeschlossen.

Die Sphärosiderite des Steinkohlengebirges (Bassin du Nord) sind in Anzin und Marquise bekannt, aber ohne Bedeutung.

## 2. Gruppe der Champagne und Bourgogne.

Diese Gruppe schliesst sich eng an die vorige an und zeigt vorzüglich in der Provinz Haute Marne dieselbe Art des Eisenerzvorkommens, welches sich indessen theils in der Juraformation, theils an der Basis der Kreide findet, und besonders bei Château Villain, Jonchery, Orges, Blesville, Marans, Percy-le-Petit ausgebeutet wird, während als besonderes Auftreten die Mines de roche genannten Breccien von Eisenstein zu

<sup>1)</sup> Vergl. Résumé des travaux statistiques. 1836 u. f. und Percy-Petit et Ronna, II. 581.

nennen sind, welche Spalten und Höhlen des Jurakalkes ausfüllen und z. B. bei Joinville, Saily, Montreuil, Saint-Hubert und Val d'Osne abgebaut werden.

### 3. Die Vogesen.

Die Eisenerze der Vogesen kommen hauptsächlich auf Gängen vor, welche vorherrschend manganreichen Brauneisenstein, weniger Spath- und Rotheisenstein, selten Magneteisenstein führen. Letztere werden z. B. bei Framont und Rothau gewonnen; erstere bei Bitschwiller, Massevaux u. s. w. Thonige Sphärosiderite, theilweis in Brauneisenstein umgewandelt, treten in den Sanden und Thonen der Provinz Bas-Rhin auf.

### 4. Jura-Gruppe.

Diese Gruppe schliesst sich südlich an die beiden vorgenannten, hinsichtlich des Vorkommens der Erze aber mehr an die zweite als die dritte Gruppe an und umfasst den seit Alters durch seine Eisenindustrie berühmten District der Franche Comté. Auch hier spielen Brauneisenerze die Hauptrolle, welche entweder oberflächlich abgelagert und den Grenzen des Jura und der Kreide folgend, aus kleinen bräunlichen Körnern bestehen und meist von Thon oder Sand umbettet, selten nur durch kalkige eischüssige Bindemittel verkittet sind, oder als Bruchstücke mit Muschel- und anderen thierischen Resten zusammen bald oberflächliche Mulden, bald tiefer niedergehende Spalten und Höhlen füllend, auftreten, während andererseits auch die bei der zweiten Gruppe erwähnten breccienartigen Erze vorkommen.

### 5. Bretagne und Normandie.

Diese Gruppe umfasst zwei örtlich getrennte Gebiete, dessen östliches am eisenreichsten in den Provinzen Calvados und Orne ist, wo Brauneisenerze mit Quarz in Gängen des Uebergangsgebirges auftreten, während in Form von Lagern jüngsten Alters Braun- und Gelbeisenerze in den Provinzen Eure, Sarthe und Mayenne vorkommen. Das westliche Gebiet ist in den Provinzen Côtes du Nord und Morbihan besonders entwickelt, wo gleichfalls im Uebergangsgebirge Gänge mit Roth- und Brauneisenstein oft sehr kiesreicher Natur auftreten, während in dem Departement der unteren Loire Brauneisenerze im Tertiärgebirge erscheinen.

### 6. Westliche Centralgruppe.

Die Erze dieser Gruppe sind Brauneisenerze und vorzüglich in den Provinzen Loir et Cher, Cher und Indre vertreten und gehören in der ersten und letzten dem Tertiärgebirge, in der zweiten dem Kreidegebirge an, sind übrigens aber nur von geringer Bedeutung.

### 7. Ostliche Centralgruppe.

Die Erze dieser Gruppe lagern auf beiden Ufern der Loire, sind oolithische Brauneisenerze und zeigen ihre grösste Entwicklung im Thale

in Cher, wo sie als einzelne Körner in tertiären Thonen vorkommen (*linerais du Berri*), und bei Nièvre, wo die Körner oft durch kalkige Bindemittel vereinigt werden, während die gleichfalls in der Provinz Nièvre auftretenden jurassischen Erze von schlechter Qualität sind, aber Zuschlag gute Dienste leisten (*Mines chaudes*).

#### 8. Die Alpenen Erze.

Im östlichen Theile des südlichen Frankreichs ist das Vorkommen von Eisenerzen unbedeutend. An den Alpen tritt zwar Spatheisenstein, B. bei Heurtières, und Rotheisenstein in Gängen auf, ohne jedoch dessen technischen Werth zu erreichen, während die in den Provinzen Var und Bouches du Rhône zwischen Tarascon und Antibes <sup>1)</sup> in der Tertiärformation entdeckten gangförmigen Bauxiterze wichtiger für die Aluminium-, als für die Eisenindustrie geworden sind. Dagegen haben wegen der Nähe des fossilen Brennmaterials eine grössere Bedeutung die Erze der

#### 9. Kohlenmulden der Loire und von Gard.

In der Mulde von St. Etienne kommen bei Cros und St. Chamond wichtige Lager von Sphärosideriten, aber von sehr unreiner Beschaffenheit vor. Am reichsten ist noch die Mulde von Aveyron mit guten Erzen ausgestattet. Bauwürdiger Eisenstein findet sich schliesslich auch in der Provinz Saône-et-Loire bei Beauchamp und Ronchamp. Dagegen wird diese Armuth einigermaassen ausgeglichen durch das Auftreten von Lagern lithischen Brauneisensteins an der Basis des jurassischen Kalkes in der Provinz Ain, und Rotheisensteins im Jura von Ardèche (an der Voulte), wie eines thonigen Brauneisensteins an der Grenze des Steinkohlengebirges und des Lias in der Provinz Gard. Auch die jüngeren (besonders jurassischen) Formationsglieder, welche das Steinkohlengebirge in Aveyron umgeben, führen Roth- und Brauneisenstein.

#### 10. Der Périgord.

Die Eisensteine dieser Gruppe, welche die Provinzen Charente, Dordogne, Lot et Garonne umfasst, sind Brauneisensteine und gehören zum grössten Theil dem Tertiärgebirge an. Sie kommen meist als grössere Massen faseriger Textur in Thon gelagert vor, und gleichen nur im östlichen Theile dieses Districtes den unter Nr. 6 beschriebenen Erzen, welchen sie sich auch local anschliessen. Die Brauneisenerze zeichnen sich durch Manganreichthum aus.

#### 11. Landes.

Die Eisenerze kommen hier theils als Oxyd im Thon, theils als Oxydhydrat und kohlensaures Oxydul im Kalkstein vor.

<sup>1)</sup> Die Resultate der Darstellung des Aluminiums, Verhandlungen des Vereins für Gewerbefleiß in Preussen 1864.

## 12. Pyrenäen.

Die Pyrenäen und die sich an den östlichen Theil derselben schliessenden Ausläufer der Sevensen sind reich an vortrefflichen Erzen. Brauneisenstein und Spathisenstein finden sich vorzüglich Banciaé (Ariège) auf Gängen zwischen krystallinischem Kalk und Sthon, die dem Jura anzugehören scheinen, an den Bergen Bat Canigou (Pyrénées Orientales), wo eine elliptische den Granit umgebende Zone krystallinischen Kalksteins die Erze führt, Baburet (Basses Pyrénées) und an der Bidassoa, sodann in den Ausläufern in den Provinzen Garonne (am Peyre-Sourdes und im Thal des Aure) und Aude, wo schwarzen Bergen (*Montagnes noires*) sich eine Gruppe von Gängen Uebergangsschiefern und Kalkstein von Südwest nach Nordost bis in die Provinz Hérault (von Cabardès nach Saint-Pons) zieht, deren Erze durch Manganreichtum auszeichnen, während eine zweite zwischen Lagrasse (Corbières) ähnliche Erze birgt, welche dem Oberen Jura gehören und besonders bei Bordevielle, am Roc noir etc. ausgebeutet werden.

Roth- und Magneteisenstein tritt mit den genannten Erzen an Bat Canigou und Batère, Rotheisenstein allein mit denen von Banciaé

Zur besseren Uebersicht der Erzvertheilung in Frankreich sind 12 Hauptgruppen ist auch hier eine, mit Zugrundelegung der *Résumé des travaux statistiques de l'administration des mines* Seite 114, angefertigte Karte (Tafel III) beigelegt.

b. A n a l y s e n <sup>1)</sup>.

## Tabelle I. Magnet- und Rotheisenstein.

(Siehe die Tabelle auf folgender Seite.)

1. Magneteisenerz von Balaigt (Pyrénées Orientales), Gruppe 1; schwarz, schwach glänzend, Pulver dunkelbraun. Die Gangart ist ein Quarz und Schiefer; Vorkommen als Gang im Schiefer (Rivot, Doc).
2. Magneteisenerz von Villefranche (Aveyron), Gruppe 11; Gneiss, amorph; Pulver grau (Berthier, Essais, t. II, p. 285).
3. Magneteisenerz von Vigan (Hérault), Gruppe 11; aus einem granitischen Gebirge, in mächtigen Lagern (Berthier, Essais, t. II, p. 2).
4. Magneteisen von Puymorens (Ariège), Gruppe 12; dicht  
a. das Mineral ohne augenscheinliche Veränderung; specif. Gewicht  
b. Varietät, bei welcher das Oxydoxydul ganz in Oxydhydrat übergeht (François, Recherches des minerais de fer dans les Pyrénées; 1843. p. 1).
5. Rotheisenstein von Thostes (Cote d'Or), Gruppe 4; in abgerundeten Körnern, in einem dichten Thon; Farbe rothviolet; färbt an den Fingern (vot, Docimasie).
6. Erz vom Roche-Bernard (Loire inférieure), Gruppe 5; schiefrig, von sehr deutlichem Metallgrau; mit Quarz und etwas Glimmer gemischt (Berthier, Traité, t. II, p. 223).
7. Dichter Eisenstein von der Mosel Gruppe 1; amorph, I gleich, körnig und matt, Farbe dunkelroth (Berthier, Traité, t. II, p. 2).
8. Dichter Eisenstein von der Voulte (Ardèche), Gruppe 1; dunkelroth; er bildet dicke Bänke im Lias und wird von thonigem Spath (Berthier, Traité, t. II, p. 223).

THE NEW YORK  
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX  
TILDEN FOUNDATIONS

Die d.  
Hauptstadt

THE NEW YORK  
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX  
TILDEN FOUNDATIONS

## Frankreich.

393

1.	2.	3.	a. b.		5.	6.	7.	8.	9.	10.
Eisenoxydul . . . . .	26,20	22,30	—	—	—	—	—	—	—	—
Eisenoxyd . . . . .	80,55	49,70	—	73,60	76,60	58,00	99,00	68,00	94,00	65,00
Eisenoxydoxydul . . . .	17,45	—	81,60	—	—	—	—	—	—	—
Titaneisen . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Titansäure . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Manganoxyd . . . . .	—	—	3,60	3,00	—	—	0,40	2,50	2,00	5,00
Phosphorsäure . . . . .	—	—	—	—	Spuren	—	—	—	—	—
Kieselsäure . . . . .	—	—	—	—	—	42,00	—	16,80	2,00	—
Thonerde . . . . .	—	—	5,60	6,00	5,50	—	—	2,00	—	0,80
Kohlensaurer Kalk . . . .	—	—	—	—	—	—	—	4,40	—	13,80
Kohlensäure Magnesia . .	—	—	—	—	—	—	—	3,70	—	Spuren
Quarz . . . . .	—	—	6,00	5,20	—	—	—	—	—	—
Gangart . . . . .	2,00	28,00	—	—	12,50	—	0,40	—	—	14,00
Wasser . . . . .	—	—	—	—	4,60	—	—	2,80	2,00	4,00
Glühverlust . . . . .	—	—	2,20	12,40	—	—	—	—	—	—
Eisen nach der Probe .	100,00	100,00	99,00	100,20	99,20	100,00	99,80	98,20	100,00	—
	—	61,00	60,50	52,60	—	41,00	71,80	—	—	—

9. Dichter Eisenstein von Framont (Vogesen), Gruppe 3; kommt mit etwas Magnetisenstein von grosser Ausdehnung im Uebergangsgebirge vor. Analysirt von Daubuisson (Annal. des Mines 1822).

10. Dichter Eisenstein von Saulnot (Haute Saône), Gruppe 2; in Stöcken oder Gängen im Porphyr des Uebergangsgebirges, wird für die Hohöfen von Ronchamp etc. gewonnen; analysirt von Thirria u. Ebelmen (Ann. des Mines 1839).

Tabell

	1.	2.				
		a.	b.	c.	d.	e.
Eisenoxyd . . . . .	85,10	74,00	79,00	75,00	82,20	79,10
Manganoxyd . . . . .	—	4,50	6,50	6,00	3,60	2,15
Kalk . . . . .	—	—	—	—	—	0,70
Magnesia . . . . .	—	—	—	—	—	—
Thonerde . . . . .	—	—	—	—	—	0,30
Kieselsäure . . . . .	—	—	—	—	—	—
Thon . . . . .	2,70	11,50	2,50	—	2,00	} 3,40
Quarz . . . . .	—	—	—	11,00	—	
Wasser . . . . .	12,20	10,00	12,00	8,00	12,20	—
Glühverlust . . . . .	—	—	—	—	—	14,60
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,25
Eisen nach der Probe .	61,50	—	—	—	—	54,77

1. Brauner Glaskopf von Longwy (Moselle), Gruppe 1. Masse mit Hohl von gelbbraunen und heller braunen Adern durchzogen (Berthier, Traité, t. II, p. 132).

2. Glaskopf von Rancié (Ariège), Gruppe 12; braun, warzig, von einem mächtigen Lager in einem dichten Uebergangskalkstein. — a. und b. sind braun schwarz, von dichter Textur und einem sehr dunkelbraunen Strich. c. kommt von anderen Lager mit quarziger Gangart (Rivot, Docimasia, t. III, p. 449). d. Analyse Berthier (Traité, t. II, p. 227). e. Mit dichtem Brauneisenstein vorkommend (Frau Moissan, Recherches etc. p. 132).

3. Glaskopf von Dax (Landes), Gruppe 11; schwarze und an der Oberfläche glänzende Concretionen; Textur faserig, Strich dunkelbraun (Rivot, t. III, p. 449).

4. Erz von Palayrac (Aude), Gruppe 12; brauner Glaskopf mit wenig reichem Brauneisenstein, stockförmig an den Grenzen der oberen Uebergangs- und Basis der Kreideformation. — a. und b. Analysen von Tobler, im Laboratoire Moresnet 1862 angestellt.



## uneisenerz.

4.	b.	5.	6.	7.			8.		9.
				a.	b.	c.	a.	b.	
24	83,17	78,61	77,80	73,12	67,62	81,69	81,00	85,23	77,80
be-	nicht be-	5,63	5,94	4,88	5,44	nicht be-	5,46	nicht be-	6,64
nt	stimmt					stimmt		stimmt	
51	0,79	0,90	Spuren	0,50	12,66	0,59	4,64	0,46	0,61
	—	Spuren	—	—	0,31	—	Spuren	—	Spuren
54	1,12	—	—	—	—	1,01	—	1,33	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
27	2,15	4,02	5,96	4,84	1,12	9,66	1,34	5,73	5,08
71	12,28	—	—	—	—	7,73	—	7,01	—
	—	10,70	9,34	9,24	13,00	—	7,10	—	11,56
17	99,51	99,86	99,04	92,58	100,15	100,68	99,54	99,76	101,77
10	57,00	55,65	54,80	51,20	47,30	54,00	56,70	56,50	54,50

5. Erz von Aytua (Pyrénées Orientales), Gruppe 12.

6. Erz von Las Campas (Pyrénées Orientales), Gruppe 12.

7. Erz von Escaro (Pyrénées Orientales), Gruppe 12.

Nr. 5., 6. und 7 a. und b. ist 1862 von Petitgand und Ronna, 7 c. zu Moresnet analysirt worden.

8. Schwarzes Erz von Escumps (Pyrénées Orientales), Gruppe 12. — a. von tgan 1861 analysirt, b. zu Moresnet (zwei verschiedene Proben).

Die Erze 5. bis 8. sind Varietäten von Glaskopf, der mit Brauneisenstein und zerem Spathisenstein zusammen vorkommt; Farbe mehr oder weniger röthlich, oder ärzlich braun; färbt am Finger ab. Man findet die Erze in der unteren Abtheilung Uebergangsformation, die sich an den Granit anlehnt, besonders in einem metamorphen Kalkstein, welcher mit Schiefen abwechselt.

9. Erz von Fillois (Pyrénées Orientales), Gruppe 12; Glaskopf mit manganhaltigem Brauneisenstein und Rotheisenstein gemengt; Farbe dunkel ockerroth, etwas bräunliche Analyse von Petitgand.

Tabelle II. Braun-

	10.	11.	12.			13.		
			a.	b.	c.	a.	b.	c.
Eisenoxyd . . . . .	50,00	77,00	35,50	27,80	25,50	86,25	86,10	89,00
Manganoxyd . . . . .	—	3,40	—	—	—	—	—	—
Kalk . . . . .	—	—	1,00	—	0,40	Spuren	Spuren	—
Magnesia . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—
Thonerde . . . . .	—	1,20	44,00	52,00	57,40	1,05	0,95	1,10
Kieselsäure . . . . .	—	—	5,50	—	2,80	—	—	—
Thon . . . . .	42,50	4,00	—	—	—	0,33	0,43	1,34
Quarz . . . . .		—	—	—	—	—	—	—
Schwefel . . . . .		—	—	—	3,10 <sup>1</sup>	—	—	—
Zinkoxyd . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—
Phosphorsäure . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—
Wasser und Kohlensäure .	7,00	14,40	13,50	20,20	10,80	—	—	—
Glühverlust . . . . .	—	—	—	—	—	12,36	12,00	8,56
	99,50	100,00	99,50	100,00	100,00	99,99	99,48	100,00
Eisen nach der Probe .	—	—	—	16,80	—	49,06	50,44	50,99

<sup>1</sup> Titan.

10. Dichter Eisenstein von Vandenesse (Nièvre), Gruppe 7; Farbe hellbraun, Bruch glänzend; enthält kleine Höhlungen, welche mit Hyalinkrystallen besetzt sind. Das Erz kommt in dem Alluvium vor (Berthier, t. II, p. 227).

11. Brauneisenerz vom Rattierbruche (Aveyron), Gruppe 9; Farbe sehr dunkelbraun, in manchen Partien fast schwarz; Bruch muschlig; Strich dunkelbraun; nähert sich in seiner Zusammensetzung dem Glaskopf (Rivot, t. III, p. 450).

12. Aluminiumerz (Bauxit) von Baux bei Arles, Gruppe 8; unregelmässige Körner von rothbrauner Farbe, löst sich vollständig in Säuren ohne oder mit sehr geringem Aufbrausen; als Eisenerz sehr arm (vergl. Verhandl. des preuss. Gewerbevereins, 1864). — a. Rivot, t. III, p. 450. b. Berthier, t. II, p. 223. c. Analyse von Brivet (Washington, Aluminium Works, 1863).

13. Brauneisenerz von Leucate (Aude), Gruppe 12. In Anhäufungen im Kreidegebirge, im Contact mit einem Stück Jura. — a. und b. von Leucate; c. von Treilhet. Analysirt auf der kaiserlichen Bergschule.

14. Dichter Brauneisenstein von Rancié (Ariège), Gruppe 12. — a. mit weissem Quarz und Kalkstein. b. eine an Thon und kohlenisaurem Kalk reichere Varietät von Auriette. c. Poröse Varietät, reich an manganreichem Thon (François, Recherches etc. p. 133).

15. Erz von Frechet (Ariège), Gruppe 12; dicht, zersetzter Eisenkies in den krythen Schieferu (François, id. p. 105).

Erz von Artigues (Ariège), Gruppe 12; warzig; Entstehung wie bei Nr. 15.

## enerz (Fortsetzung).

	14.		15.	16.		17.	18.	19.	20.	21.	22.	
	b.	c.		a.	b.						a.	b.
0	56,00	65,00	77,60	68,80	51,00	69,50	63,00	81,30	75,40	67,00	72,50	80,20
0	0,40	5,20	2,10	1,60	0,60	—	—	—	—	—	—	—
0	4,20	—	—	2,00	0,80	3,50	—	—	—	—	Spuren	0,60
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—
0	1,00	—	—	1,80	1,00	—	—	1,20	—	—	3,10	2,20
	—	—	—	2,20	5,60	—	—	—	—	—	—	—
0	—	—	11,43	—	—	12,00	21,00	5,00	12,80	19,40	—	—
	16,00	10,80		—	—						9,00	2,25
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,35	0,45
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	0,20	1,55	0,60	—	0,25	—	—
	—	—	—	—	—	14,00	14,10	11,00	11,80	13,20	—	—
0	23,00	19,00	8,85	23,20	41,00	—	—	—	—	—	15,00	14,30
0	100,60	100,00	99,98	99,60	100,00	99,20	99,65	99,10	100,00	99,83	99,95	100,00
5	38,83	45,07	53,87	47,67	35,00	—	—	—	53,00	—	50,00	55,00

ichter Eisenstein aus dem Inneren der Masse entnommen. b. vom Ausgehenden r der Dammerde entnommen (François, id. p. 106).

17. Ellipsoidische Concretionen von Attigneville (Vosges), Gruppe 3; im ren leer, mit Sand belegt; Eisenoxd von dunkelbrauner Farbe mit harzigem Glanze, h schwach faserig (Rivot, Docimasie, t. III, p. 451).

18. Beinahe dichtes Erz von Boulogne sur Mer, Gruppe 1; Farbe sehr dun-  
 raun, mit kleinen leeren Hohlräumen (Rivot, t. III, p. 451).

19. Von Règneville bei Coutances (Manche), Gruppe 1; fast dicht, mit kleinen  
 fäunen; Farbe variirt zwischen dunkelbraun, rothbraun und gelb in demselben Stück,  
 h braun (Rivot, t. III, p. 451).

20. Von Arques (Lot), Gruppe 10; in zelligen Massen mit unregelmässig abgerun-  
 1 Hohlräumen oder dicht und mit Quarzkörnern durchwachsen. Es wurden nur  
 re ohne Quarz analysirt (Berthier, t. II, p. 226).

21. Erzknohlen von Vinhund (Puy de Dôme), Gruppe 9; Farbe sehr dunkel-  
 1, Bruch krystallinisch, Hohlräume mit gelbem, sandigem Thon erfüllt (Rivot,  
 I, p. 451).

22. Brauneisenerz aus dem Revier Saône et Loire, Gruppe 7; Concretionen,  
 lig und zellig. — a. harzbraun, mit einem röthlichen, schillernden Staub überzogen,  
 1bbraun, mit Spalten, deren Wände schillern oder eine eigenthümliche metallgraue  
 e zeigen, mit quarziger Gangart. Beim heftigen Rösten wird das Erz lebhaft roth  
 lyse von Petitgand).

Tabelle II. B.

	23.	24.		25.		26.	27.
		a.	b.	a.	b.		
Eisenoxyd . . . . .	68,35	51,20	41,00	72,50	76,30	77,40	73,00
Manganoxyd . . . . .	—	5,10	16,40	—	0,30	3,25	17,00
Kalk . . . . .	1,65	—	—	—	—	2,00	—
Magnesia . . . . .	—	—	—	—	—	—	—
Thonerde . . . . .	0,75	1,25	—	2,30	—	2,60	—
Kieselsäure . . . . .	0,60	0,15	—	1,25	—	1,50	—
Phosphorsäure . . . . .	1,15	0,50	0,50	1,30	1,40	0,50	—
Arsensäure . . . . .	0,55	0,30	0,30	0,10	—	0,05	—
Doppel-Schwefeleisen . . .	—	—	—	—	—	—	—
Thon . . . . .	17,60	29,45	31,00	9,00	9,60	4,00	—
Quarz oder Sand . . . . .	—	—	—	—	—	—	—
Wasser und Kohlensäure . .	8,90	11,40	11,40	12,40	12,40	8,00	10,00
Kohlensaure Salze . . . . .	—	—	—	—	—	—	—
	99,55	99,35	100,60	98,85	100,00	99,30	100,00
Eisen nach der Probe . . .	—	—	29,60	—	53,60	—	—

23. Erz von Paffendal (Moselle), Gruppe 1; Farbe dunkelbraun, Glanz ha Hohlräumen, welche mit weissem und erdigem Quarz besetzt sind (Rivot, D t. III, p. 455).

24. Erz von Bourg-Lastic (Puy de Dôme), Gruppe 9; fast dicht, amorph, verschiedener Farbe, zwischen braungelb, braunroth und schwarz; entschiedener H — a. von Rivot analysirt (Docimasie, t. III, p. 455). b. von Berthier (Traité d t. II, p. 227). Die Erze kommen auf einer grossen Zahl Gänge im Urgebirge v

25. Erz von Faverolle (Corrèze); fast dicht, Bruch uneben, Farbe dunkelb matt oder schwärzlich braun, harzglänzend. — a. Analyse von Rivot (Docimasi p. 455). b. Analysirt von Berthier (Traité des Essais, t. II, p. 227).

26. Erz von Fontainieux bei Marseille, Gruppe 8; Farbe sehr dun Bruch muschlig, Glanz beinahe harzig; mit unregelmässigen Hohlräumen, welche weissen erdigen Substanz besetzt sind, die mit Säuren stark aufbraust (Rivot, D t. III, p. 435).

27. Manganreicher Brauneisenstein von Nemours (Seine et Marne schimmernder Bruch, von Harzglanz und kohlschwarzer Farbe, im Tertiärsand Adern und in kleinen Plättchen (Berthier, Traité, t. II, p. 227).

Nr. 23 bis 27 enthalten Spuren von Gyps.

28. Erz von Dole (Jura), Gruppe 4; abgerundete sehr kleine Körner v Farbe, zerstreut in einem Thone gleicher Farbe (Berthier, Traité, t. II, p. 223).

29. Linsenerz von Schwabweiler (Bas-Rhin), Gruppe 3. Körner sehr mässig, von braunschwarzer oder braungelber Farbe; das Verhältniss des Mangans (Rivot, Docimasie, t. III, p. 452).

30. Linsenerz von Mont-Girard bei Saint Dizier (Haute Marne), G Körner mittlerer Grösse Berthier, Traité, t. II, p. 227).

## senerz (Fortsetzung).

9.	30.	31.	32.	33.	34.	35.	36.	37.	38.	39.	40.
,50	69,00	63,50	63,80	48,50	57,50	46,40	54,00	55,00	43,40	63,70	35,00
,90	—	—	—	—	—	—	—	—	15,00	0,70	—
—	—	—	—	—	1,10	—	4,00	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
00	7,00	11,10	1,20	3,25	2,60	7,60	3,25	3,25	3,20	3,10	2,00
25	7,20	—	3,20	1,50	1,40	36,80	1,10	1,50	23,00	6,40	1,00
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,00	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	—	9,40	—	35,00	18,90	—	23,60	23,60	—	—	51,60
30	16,00	16,00	14,40 <sup>1</sup>	11,20	17,70	9,20	13,50	16,50	15,40	14,00	9,70
—	—	—	15,80	—	—	—	—	—	—	7,00	—
55	99,20	100,00	98,40	99,45	99,20	100,00	99,45	99,85	100,00	97,90	99,30
—	—	—	—	—	—	31,10	—	—	—	—	—

<sup>1</sup> Wasser.

31. Linsenerz von Maupas bei Saint-Dizier, Gruppe 2; runde Körner, unter schwach verkittet (Berthier, Traité, t. II, p. 227).

Die Erze 30 und 31 enthalten die Thonerde im Zustande des Hydrats.

32. Linsenerz von Latrecy (Haute Marne), Gruppe 2; abgerundete kleine Körner, schwarzer, durch organische Substanz erzeugte Farbe; wird im geschlossenen Gefässe leicht magnetisch (Berthier, Traité, t. II, p. 227).

33. Eisenerz von Cosne (Nièvre) Gruppe 7; runde und unregelmässige Körner; Farbe schwankt zwischen braun und gelb (Rivot, Docimasie, t. III, p. 452).

34. Linsenerz von La Chapelle (Nièvre), Gruppe 7. Ziemlich grosse, sehr unregelmässige Körner von braungelber Farbe (Rivot, Docimasie, t. III, p. 452).

35. Linsenerz von Bruères (Nièvre), Gruppe 7. Amorphe Körner von gelbbrauner Farbe, Erz von ausgezeichneter Qualität (Mine chaude). (Berthier, Traité, t. II, p. 227).

36. Linsenerz von Vougeot (Côte d'Or), Gruppe 4. Sehr kleine, wohl gerundete Körner von brauner Farbe (Rivot, Docimasie, t. III, p. 452).

37. Linsenerz von Dun le Roy (Cher), Gruppe 6. Körner rund, beinahe regelmässig, von der Grösse eines Hanfkornes; in eisenschüssigem Thon von beinahe gleichem Gehalt (Rivot, Docimasie, t. III, p. 452).

38. Linsenerz von Raquinerie (Cher), Gruppe 6. Körner von der Grösse einer Erbse, Farbe dunkelbraun (Berthier, Traité, t. II, p. 227).

39. Linsenerz von Buisson-Collot (Yonne), Gruppe 2. Körner sehr klein, Farbe des Lin (Berthier, Traité, t. II, p. 230).

40. Linsenerz von Brioude (Haute Loire), Gruppe 9; abgerundete Körner von verschiedener Grösse, Farbe braunroth, Strich etwas roth (Rivot, Docimasie, t. III, p. 452).

Tabelle II. Brau

	41.	42.		43.		44
		a.	b.	a.	b.	
Eisenoxydul . . . . .	—	—	—	—	—	—
Eisenoxyd . . . . .	61,00	29,00	60,50	63,00	62,00	46
Manganoxyd . . . . .	—	—	—	—	—	2
Kalk . . . . .	—	36,00	10,00	9,00	7,00	36
Kohlensäure . . . . .	—					
Magnesia . . . . .	—	—	—	—	—	—
Thonerde . . . . .	12,00	—	—	—	—	0
Thon . . . . .	—	21,00	15,00	16,00	20,00	8
Kieselsäure . . . . .	12,00	—	—	—	—	—
Quarz . . . . .	—	—	—	—	—	—
Phosphorsäure . . . . .	—	—	—	—	—	—
Wasser und Kohlensäure .	15,00	14,00	14,50	12,00	11,00	6
Verlust . . . . .	—	—	—	—	—	0
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100
Eisen nach der Probe .	—	20,00	41,50	44,00	43,00	31

41. Erz von Pagès bei Bruniquel (Tarn et Garonne), Gruppe 10; grosse abgedete Körner (Berthier, Traité, t. II, p. 229).

42. Erz von Chanteloup (Cher), Gruppe 6. — a. von der Grube Grande-V b. von der Grube Razoirs.

43. Von Saint-Florent (Cher), Gruppe 6. — a. Grube Fonds. b. Grube Bagu Verkittete Körner.

Nr. 42 und 43 sind auf der Bergschule analysirt.

44. Von Septfontaines (Haute Saône), Gruppe 4. Bohnerz aus dem Grüns

45. Von Oppenans (Haute Saône), Gruppe 4; oolithischer Roggeneisenstein, mit the kalkigem Bindemittel; sehr phosphorreich, kommt im unteren Theil der Juraformation

46. Von Villemenfroy (Haute Saône), Gruppe 4. Oolithischer Roggeneisenstein einem erhärteten Juramergel.

nerz (Fortsetzung).

	46.	47.	48.	49.			50.	51.
				a.	b.	c.		
	—	—	—	15,70	3,24	—	—	—
0	40,00	58,70	62,15	70,00	56,90	66,00	63,00	67,00
0	1,50	1,60	0,75	—	1,65	4,00	1,40	2,00
0	10,80	{ 0,90	—	—	0,40	} 0,70	2,00	3,42
		—	—	—	—			
0	0,20	0,85	0,80	—	—	—	—	—
0	0,80	2,10	3,75	5,00	5,60	4,00	3,40	1,80
0	34,00	21,33	14,66	{ 2,40	2,61	7,00	12,80	8,60
				4,60	} 14,00	—	—	—
	—	—	—	—				
4	0,26	0,16	0,12	—	—	0,20	0,34	0,11
0	12,40	13,99	17,71	1,60	15,60	15,50	16,40	15,78
6	0,04	0,37	0,06	—	—	1,00	0,66	1,29
0	100,00	100,00	100,00	99,30	100,00	100,00	100,00	100,00
	25,00	41,09	43,50	59,00	42,35	44,00	42,00	44,00

Nr. 44 bis 46 sind von Thirria und Ebelmen analysirt, Annal. des Mines 1839.

7. Von Hevillers (Haute Marne), Gruppe 2; erdig, Körner locker. Analyse von Gand.

8. Von Cheminon (Haute Marne), Gruppe 2; erdig, Körner locker. Analysirt Petitgand.

9. Von Nancy (Haute Marne), Gruppe 2. — a. und b. Magnetische, kleine, abge-  
ze Körner von schimmernder braungelber Farbe. c. Oolithische Roggenerze aus  
thon der oberen Kreide. a. Analyse von Berthier, Traité, t. II. p. 231. b. Ana-  
on Petitgand. c. Analyse von Thirria und Ebelmen, Annal. des Mines. 1839.

10. Von Sommevoire (Haute Marne), Gruppe 2; oolithisch, ähnlich Nr. 49.

11. Von Bettancourt (Haute Marne), Gruppe 2. Flache Knollen, mit Sand-  
stein und Oolith in einem sandigen Mergel des unteren Kreidegebirges.

Tabelle II. Braun-

	52.	53.		54.	55.	56.
		a.	b.			
Eisenoxydul . . . . .	—	—	—	—	15,30	—
Eisenoxyd . . . . .	68,00	60,00	58,20	34,80	67,30	63,40
Manganoxyd . . . . .	2,80	—	—	—	—	—
Kalk . . . . .	5,20 {	5,10	—	1,80 {	— {	3,60
Kohlensäure . . . . .		—	—			—
Magnesia . . . . .	—	—	—	—	—	—
Thonerde . . . . .	1,60	5,20	2,80	—	7,00	1,10
Thon . . . . .	6,60	—	—	34,40	2,00	—
Kieselsäure . . . . .	— {	10,50	24,00 {	—	2,00	3,00
Quarz . . . . .		2,00		—	—	13,30
Phosphorsäure . . . . .	0,22	0,30	—	0,20	—	0,55
Wasser und Kohlensäure .	14,80	16,40	15,00	12,60	6,40	14,65
Verlust . . . . .	0,78	—	—	—	—	—
	100,00	99,50	100,00	100,00	100,00	99,80
Eisen nach der Probe .	45,00	—	—	23,60	60,40	—

<sup>1</sup> Kohlensaures Eisenoxyd.

52. Von Chantonrupt (Haute Marne), Gruppe 2. Aehnlich Nr. 15.

Nr. 50 bis 52 sind von Thirria und Ebelmen analysirt, Annal. des Mines 1839.

53. Von Eurville (Haute Marne). — a. hart, dunkelbraun, Körner in einem eisen-schüssigen kalkigen Thon mit Muschelbruchstücken; bildet ein mächtiges, sehr ausgedehntes Lager in geringer Tiefe. Analysirt von Rivot (Docimasia, t. III, p. 453). b. Kleine amorphe Körner, gemischt mit Quarzsand (Berthier, Traité, p. 229).

54. Von Villebois (Ain), Gruppe 9. Runde, sehr kleine Körner von gelbbrauner Farbe, in graulichem Kalkstein der Juraformation; bildet ausgedehnte Lager (Berthier, Traité, t. II, p. 231).

55. Erz von Chatillon (Côte d'Or), Gruppe 4. Magnetische, sehr kleine Körner in einem braunen Linsenerze eingesprengt (Berthier, Traité, t. II, p. 231).

56. Von Ars sur Moselle (Moselle), Gruppe 1. Oolithisch, dunkelroth, muschelreich (Rivot, Docimasia, t. III, p. 453).

57. Von Hayanges (Moselle), Gruppe 1. — a. Braungelb, kaum verkittet, zerfällt sich zwischen den Fingern zu Sand (Rivot, Docimasia, t. III, p. 453). b. Grau-blau,



## Eisenerz (Fortsetzung).

57.		58.		59.	60.		61.	62.
a.	b.	a.	b.		a.	b.		
—	36,20	0,88	0,80	—	—	—	—	—
65,00	40,30 <sup>1</sup>	48,00	34,00	44,00	35,20	54,00	28,00	23,00
—	—	—	—	—	—	—	—	—
5,30	} 11,00	} 29,40 <sup>2</sup>	} 29,00 <sup>2</sup>	} 50,00 {	—	—	Spuren	2,50
—					—	—	—	—
—					—	—	—	—
0,60	3,80	—	—	—	0,60	1,10	6,50	3,25
—	—	7,80	22,40	6,00	—	—	48,00	58,06
2,20	6,00	3,00	4,00	—	2,50	3,50	11,60	4,60
9,00	—	—	—	—	52,10	28,30	—	—
Spuren	Spuren	—	—	—	Spuren	0,40	—	—
17,35	2,50	9,80	9,40	—	9,20	12,50	5,60	8,60
—	—	1,12	0,40	—	—	—	—	—
99,45	99,80	100,00	100,00	100,00	99,60	99,80	99,70	100,00
—	—	33,50	23,80	—	—	—	—	—

## Kohlensaurer Kalk und Magnesia.

nimmt an der Luft eine dunkel olivengrüngraue Farbe an; kleine Körner, halb oolithisch, sehr magnetisch (Berthier, Traité, t. II, p. 232).

58. Erz vom Jura, Gruppe 4. — a. Von Métabief, kleine oblonge Körner, glänzend braun, aus einem mergeligen Kalk gewonnen. b. Von Boucherans, ähnlich a. Analysen von Thirria (Annal. des Mines, 1836).

59. Von Mont de Lazac (Aveyron), Gruppe 9. Sehr kleine rothe Körner, im Urakalk, bildet ein mächtiges Lager (Berthier, Traité, t. II, p. 224).

60. Von Boulogne sur Mer (Pas de Calais), Gruppe 1. — a. und b. sind von zwei verschiedenen Flötzen, das eine hat eine gelbbraune, das andere eine dunkelbraune Farbe (Rivot, Docimasie, t. III, p. 453).

61. Gelber Ocker von Boulogne sur Mer (Pas de Calais), Gruppe 1. Schwaches Lager. Sehr dichtes Erz, von schön gelber Farbe, enthält 15 bis 16 Procent sehr feinen Quarzsand.

62. Gelber Ocker von Saint-George (Cher), Gruppe 6. Schwaches Lager von Linsenform im plastischen Thon; Farbe schön gelb, Körner sehr fein.

Tabelle III. Spatheisenstein

	1.	2.			
		a.	b.	c.	d.
Eisenoxydul . . . . .	45,20	52,00	43,00	49,60	42,80
Manganoxyd . . . . .	0,60	2,50	11,00	1,60	—
Kalk . . . . .	—	—	—	—	—
Magnesia . . . . .	12,20	5,50	2,30	8,10	15,40
Thonerde . . . . .	—	—	—	—	—
Kieselsäure . . . . .	—	—	—	—	—
Phosphorsäure . . . . .	—	—	—	—	—
Arsenik . . . . .	—	—	—	—	—
Thon } Gangart . . . . .	—	—	5,70	—	—
Quarz }					
Wasser und Kohlensäure . . . .	40,40	40,00	38,00	40,70	41,80
Organische Substanz . . . . .	—	—	—	—	—
	98,40	100,00	100,00	100,00	100,00
Eisen nach der Probe . . . . .	—	—	—	38,20	34,30

<sup>1</sup> Quarz und lös-

1. Spatheisenstein von Autun (Saône et Loire), Gruppe 7; grossblättrig, hellgelb von Farbe (Berthier, Traité, t. III, p. 256).

2. Spatheisenstein von Allevard (Isère), Gruppe 8. — a. Schuppig, etwas graulichgelb (Rives-Erz, d. h. Kupferkieskörner enthaltendes), mächtige Gänge. — b. Zweite Varietät, erbsenfarbig. c. Maillat mêlé vom Fosse du Rocher, grossblättrig und Blätter mittlerer Grösse. d. Maillat, grossblättrig, erbsenfarbig.

3. Zersetzter Spatheisenstein (Mine douce) von Fayard (Isère), Gruppe 8; Maillat brun genaunt.

## nd Thoneisenstein.

3.	4.	5.	6.	7.	
				a.	b.
79,60	80,00	82,70	60,00	52,60	43,60
3,50	2,20	3,60	10,40	1,70	1,00
—	—	0,70	5,20	1,00	—
1,00	1,40	—	—	3,60	12,80
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
4,80 <sup>1</sup>	4,40 <sup>1</sup>	3,20 <sup>1</sup>	8,60 <sup>1</sup>	} 2,20	—
11,10	12,00	9,70	13,90		42,60
—	—	—	—	—	—
100,00	100,00	99,99	98,10	98,30	100,00
—	—	62,20	42,00	40,00	35,00

he Kieselsäure.

4. Zersetzter Spatheisenstein von Fosse Mazet (Isère) bei Allevard, Gruppe 8.

5. Zersetzter Spatheisenstein von Gargousse (Aude), Gruppe 12.

6. Desgl. von Article (Isère), Gruppe 8.

7. Spatheisenstein von Vizille (Isère). — a. Gang von Pierre-Rousse, in glimmerigem und zuweilen talkigem Gneiss, das Erz hat grosse Blätter von gelber, schwach letter Farbe. b. Gang von Grande-Fosse, blättriges Erz, spaltbar nach grossen Rhomben, erbsengelbe Farbe, sehr manganreich.

Die Analysen von 2 bis 7 sind aus Berthier, *Traité*, t. II, p. 255 bis 257 entnommen.

Tabelle III. Spatheisenstein

	8.			9.	
	a.	b.	c.		
Eisenoxydul . . . . .	50,50	47,40	49,90	53,00	
Manganoxyd . . . . .	8,00	6,50	7,00	0,60	
Kalk . . . . .	1,70	9,00	2,70	—	
Magnesia . . . . .	0,70	—	—	5,40	
Thonerde . . . . .	—	—	—	—	
Kieselsäure . . . . .	—	—	—	—	
Phosphorsäure . . . . .	—	—	—	—	
Arsenik . . . . .	—	—	—	—	
Thon	1,00	—	—	—	
Quarz } Gangart . . . . .		3,50	1,00	—	
Wasser und Kohlensäure . . . .	38,10	37,80	39,20	41,00	
Organische Substanz . . . . .	—	—	—	—	
	100,00	99,20	99,80	100,00	10
Eisen nach der Probe . . . . .	45,00	—	—	45,00	

<sup>1</sup> Quarz u.

8. Spatheisenstein von Saint-George d'Heurtières (Savoyen), Gru — a. Erz vom Gange Grande-Fosse, hat grosse Flächen, hellgelbe Farbe. Analy: Berthier, Traité, t. II, p. 255). b. Schuppig, schwach glänzend, spielt ins Graugelbe und Perlmutterweisse; ist von kleinen Quarzadern durchzogen; au Mitte des Ganges entnommen. c. Firste des Ganges (Grauerz). Analysen von l gand (Mémoire sur les mines et mines de la Maurienne, Paris 1855).

9. Spatheisenstein von Escourleguy bei Baigory (Basses-Pyrénées), Grup Hellgelbe Farbe, mittelblättrig; von einem kleinen Gange (Berthier, Traité, t. II, p

10. Spatheisenstein von Rancié bei Vic-Dessos (Ariège), Gruppe l: Nieren oder auf Gängen, mitten in manganreichem Brauneisenstein; mittelblättrig, ziemlich dunkelgelb (Berthier, Traité, t. II, p. 255).

11. Von Sahorre (Pyrénées Orientales), Gruppe 12. Spatheisenstein gemisel Brauneisenerz; grauweiss, kleinschuppig; im metamorphischem Kalk der unteren l gangformation. — a. Analyse von der Bergschule. b. Analyse von Petitgand.

12. Spatheisenstein von Torren (Pyrénées Orientales); grauweiss, blättri mächtigen Stöcken (Analyse von Petitgand).

## eisenstein (Fortsetzung).

11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.
b.						
61,16	61,70	66,40	54,00	52,00	35,00	25,00
5,17	4,06	9,20	1,10	1,00	Spuren	2,40
0,16	0,21	Spuren	0,60	2,25	1,50	3,50
—	—	—	Spuren	0,75	—	5,60
—	—	—	—	1,15	2,75	1,25
—	—	—	—	2,10	4,55	2,60
—	—	—	—	1,50	0,10	0,55
—	—	—	—	0,15	0,05	0,15
10,08	1,34	7,30	6,00	3,00	10,60	14,65
23,05	31,95	16,30	2,10	—	20,00	16,00
—	—	—	34,60	34,00	23,00	24,70
—	—	—	1,60	2,10	2,45	3,60
99,62	99,26	99,20	100,00	100,00	100,00	100,00
40,00	43,21	50,00	—	—	—	—

ieselsäure.

Von Miasuri (Gruben an der Bidassoa); schwarzes und violettes kohlen-saures ; Analyse von der Bergschule (das Eisenoxyd enthält Thonerde).

Thoneisenstein von der Grube Palmesalade (Gard), Gruppe 9. Krystal-fast schwarz, Blätter wenig glänzend; selten Kiestheilchen eingesprengt; das Lager Meter Mächtigkeit kommt im Kohlendstein vor.

Von Bézenet-Grube (Allier), Gruppe 9. Dicht, in Knollen, schwer, Farbe nkelbraun, fast schwarz. Die Knollen befinden sich in den bituminösen Schiefern, nger Entfernung von dem grossen Kohlenlager. Trotz ihres Eisengehaltes sind en grossen Gehaltes an Phosphor für die Eisenerzeugung beinahe werthlos.

Von Anzin (Nord), Gruppe 1. Dichte Knollen, mit schwarzer, wie Kohle der Oberfläche; Bruch matt

Von Mouillon, bei Rive de Gier (Loire), Gruppe 9. Kleine abgeplattete ; Textur fast dicht, etwas körnig, Farbe dunkelgrau. Sehr arm.

: Analysen 14 bis 17 sind aus Rivot, Docimasia, t. III, p. 476 entnommen.

## c. Statistik.

Die Production an Eisenerzen betrug 1852 in Frankreich <sup>1)</sup>  
 = 20,806,334 Quintal métrique, d. h. 41,612,668 Zollcentner und 1858  
 = 39,331,906 Quintal métrique, d. h. 78,663,812 Zollcentner und ver-  
 theilt sich folgendermaassen :

Departement.	Gruppe.	Quintal métrique.	Zollcentner.	Quintal métrique.	Zollcentner.
		1852.		1858.	
Ain . . . . .	9	98,398	196,796	58,681	117,362
Allier . . . . .	9 u. 7	15,000	30,000	34,740	69,480
Ardèche . . . . .	9	494,006	988,012	1,487,991	2,975,982
Ardennes . . . . .	1	1,160,511	2,321,022	1,767,170	3,534,340
Ariège . . . . .	12	214,975	429,950	157,526	315,052
Aube . . . . .	2	70,486	140,972	210,816	421,632
Aude . . . . .	12	5,760	11,520	4,200	8,400
Aveyron . . . . .	9	512,743	1,025,486	889,791	1,779,582
Charente . . . . .	6	87,000	174,000	60,000	120,000
Cher . . . . .	6	1,597,930	3,195,860	7,172,400	14,344,800
Corrèze . . . . .	9	20,000	40,000	48,400	96,800
Côte d'Or . . . . .	4	875,400	1,750,800	2,065,759	4,131,518
Côtes du Nord . . . . .	5	61,170	122,340	22,754	45,508
Dordogne . . . . .	10	275,000	550,000	300,000	600,000
Doubs . . . . .	4	91,704	183,408	364,937	729,874
Eure . . . . .	5	115,000	230,000	150,000	300,000
Eure-et-Loir . . . . .	5	19,000	38,000	—	—
Gard . . . . .	9	287,886	575,772	1,042,272	2,084,544
Gironde . . . . .	11	75,000	150,000	66,520	133,040
Ille et Vilaine . . . . .	5	51,810	103,620	43,638	87,276
Indre . . . . .	6	102,000	204,000	148,705	297,410
Indre et Loire . . . . .	6	8,712	17,424	26,214	52,428
Isère . . . . .	8	218,066	436,132	256,683	513,366
Jura . . . . .	4	56,365	112,730	956,909	1,913,818
Landes . . . . .	11	87,145	174,290	217,950	635,900
Loir et Cher . . . . .	6	11,484	22,968	26,680	53,360
		Latus 6,612,551	13,225,102	17,580,736	35,161,472

<sup>1)</sup> Résumé des travaux statistiques, 1854 und 1861.

## Statistik (Fortsetzung).

Departement.	Gruppe.	Quintal métrique.	Zollcentner.	Quintal métrique.	Zollcentner.
		1852.		1858.	
	Transport	6,612,551	13,225,102	17,580,736	35,161,472
Normandie . .	5 u. 6	52,800	105,600	137,200	274,400
Seine-et-Marne . .	10	50,000	100,000	60,000	120,000
Seine-et-Oise . .	10	89,905	179,810	211,300	422,600
Yonne . . . . .	5	18,000	36,000	34,770	69,540
Seine-et-Normandie . .	2	2,250	4,500	64,116	128,232
Haute) . . . . .	2	3,971,922	7,943,844	5,943,585	11,887,170
Seine-et-Normandie . .	5	135,000	270,000	175,000	350,000
Seine-et-Normandie . .	3	36,800	72,600	476,584	953,168
Seine-et-Normandie . .	1	2,225,000	4,450,000	2,344,860	4,689,720
Seine-et-Normandie . .	5	72,260	144,520	55,029	110,058
Seine-et-Normandie . .	1	1,528,960	3,057,920	2,622,280	5,244,560
Seine-et-Normandie . .	7	361,200	762,400	606,700	1,213,400
Seine-et-Normandie . .	1	1,170,920	2,341,840	1,418,833	2,837,666
Seine-et-Normandie . .	5	91,400	182,800	158,964	317,928
Normandie . . . .	1	676,443	1,352,886	2,282,760	4,565,520
Normandie . . . .	9	3,051	6,102	9,625	19,250
Normandie (Basses) . .	12	13,203	26,406	51,608	103,216
Normandie Orientales . .	12	81,718	163,436	102,567	205,134
Normandie (Basses) . .	3	238,929	477,858	188,580	377,160
Normandie (Basses) . .	3	7,539	15,078	17,229	34,458
Normandie (Basses) . .	4	2,927,569	5,855,138	3,676,215	7,352,430
Normandie Loire . . .	7	257,827	515,654	623,415	1,246,830
Normandie . . . . .	5	66,000	132,000	95,000	190,000
Normandie (Basses) . .	6	—	—	10,500	21,000
Normandie . . . . .	6	29,230	58,460	78,494	156,988
Normandie . . . . .	3	23,320	46,640	43,592	87,184
Normandie . . . . .	2	63,037	126,074	262,414	524,828
		20,806,334	= 41,612,668	39,331,906	= 78,663,812

## V. Belgien<sup>1)</sup>.

### a. Vorkommen.

Die Eisenerze Belgiens gehören im Wesentlichen den älteren Kalken, der Kohlenkalk- und devonischen Formation (Dumont's Terrain anthraxifère) an. Es sind theils mulmige Brauneisensteine, theils enkrinitische und oolithische Rotheisensteine.

Man kann sie in drei Gruppen trennen, deren erste die Provinzen Hainaut und Namur, die zweite die Provinz Lüttig, die dritte die Provinz Luxemburg umfasst, und deren jede sich wieder in einzelne Unterabtheilungen bringen lässt.

#### 1. Hainaut und Namur.

##### a. Provinz Hainaut.

Die Eisenerze dieser Gruppe sind unbedeutend, sie kommen in der Umgegend von Charleroy, südlich des Kohlengebirges, auf den älteren Kalken vor, bilden die Fortsetzung der Lagerstätten von Namur und bestehen aus mehr oder weniger zersetzten Spatheisensteinen.

##### b. Provinz Namur, links der Sambre.

Im Norden der Kalkbänke, welche das Kohlengebirge an der Sambre begrenzen, findet sich ein Streifen Schiefer, welcher jenes von mehreren Kalk- und Dolomitlagen trennt, während diesen letzteren noch nördlicher wieder ein Streifen von kiesligem Schiefer folgt. In dieser Kalkzone finden sich vorzüglich die Eisenerze gangförmig als Brauneisenstein, während in den Schiefeln lagerförmige Rotheisensteine auftreten. Uebrigens stehen beide Arten des Vorkommens in innigem Zusammenhange. Die bedeutendsten Rotheisenerzlager dieser eisenreichen Gegend finden sich zwischen Vezin, nördlich von Namur, und der Ebene von Ligny in ausgezeichnete Qualität. Sie bestehen in einem violettfarbigen Erz (*fer oligiste violet*) von körniger Textur und sind aus sehr gleichmässigen blaugrauen Körnern zusammengesetzt, welche durch ein rothes Bindemittel verkittet sind. Die Brauneisenerze der Gänge sind im Allgemeinen von schlechterer Beschaffenheit als die beschriebenen Rotheisensteine. Sie finden sich besonders in der Gegend von Francwaret, wo der Gang von Gelbressée der ausgezeichnetste, und bei Ligny, wo zahlreiche Gänge eine breite Zone einnehmen.

##### c. Gebiet zwischen Sambre und Maas (l'Entre-Sambre-et-Meuse).

Die Grenzen der zahlreichen Kalk- und Schieferzonen dieses Gebietes sind reich an Brauneisenerzniederlagen, welche im Allgemeinen als ober-

<sup>1)</sup> Vergl. *Traité de la fabrication de la fonte*, par B. Valerius, 1851.



schliche Ausfüllungen von Spalten und Höhlungen erscheinen, und im Durchschnitt nur Erze untergeordneter Qualität liefern.

## 2. Lüttig.

Die Eisenerze der Provinz Lüttig treten einerseits nördlich vom Steinkohlengebirge in der Fortsetzung der ähnlichen Vorkommnisse von Namur auf, andererseits analog denjenigen des Gebietes „zwischen Sambre und Maas“ an den Grenzen der Kalk- und Schieferzonen der devonischen und Kohlenkalkformation.

### a. Maas.

Die lagerartigen Erze von Namur nördlich von dem Steinkohlengebirge setzen in die Provinz Lüttig als Rotheisenerze körniger Textur fort und werden besonders bei Huccorgne, Long-Pré und Lavoir auf einem 1 bis 3 Meter starken Lager gewonnen. Das Erz ist übrigens oft Brauneisenstein ganz oder theilweise umgewandelt. Auch die Gänge scheiden sich hier wieder und enthalten wie bei Namur Brauneisenerz, welches meist arm und zinkhaltig ist.

### b. Condroz.

Während die Kalk- und Schieferzonen in ihrer Fortsetzung östlich der Maas (im Condroz) arm an Erzlagerstätten sind, treten reichere Vorkommnisse wieder noch weiter östlich auf, nämlich im Gebiet der

### c. Vesdre.

Im Gebiet der Vesdre unterscheidet man drei Gruppen von Eisenzablagerungen, die von Chaudfontaine, die von Theux und die von Verviers.

Chaudfontaine-Gruppe: Die wichtigsten Gewinnungspunkte sind in Angleur, Rochette, Vaux-sous-Chèvremont, Forêt und Fraipont. Die Eisensteine sind Brauneisenerze, stets zink- und oft bleihaltiger Beschaffenheit, abgelagert an den Gebirgsscheiden in Stöcken und Ausfüllungen der Hohlräume, besonders der hier auftretenden Dolomitschichten. Sie sind aus der Zersetzung von Eisenkies hervorgegangen, den sie in größeren Teufen enthalten, während als Uebergangsstufe kohlenreiches Eisensydul auftritt. Gangförmige Vorkommnisse gehören zu den Ausnahmen.

Bassin von Theux. Die kleine inselartig in den älteren devonischen Schiefen auftretende Mulde von Kohlengebirgsschichten, Kohlenkalks- und oberen devonischen Schichten bei Theux an der Vesdre enthält an den Gebirgsscheiden und in den Hohlräumen des Dolomits Brauneisenerze, welche besonders bei Hodbeaumont, Oneux und Theux ausbeutet werden.

Gruppe von Verviers. Die den vorigen ähnlichen Erze werden in Grunhaut, Houthem, Heggen u. s. w. gewonnen, finden sich aber im Allgemeinen von geringerer Ausdehnung und Mächtigkeit.

## d. Eisenerze der Ourthe.

Dies Gebiet begreift die südlich von Lüttig an oder in der Nähe der Ourthe auftretenden Erze, welche im Allgemeinen allen den bisher beschriebenen Vorkommnissen in den Gesteinszonen südlich des Steinkohlengebirges gleichen. Man unterscheidet sechs Gruppen, nämlich die von Dolembreux, Aywaille, Comblain-la-Tour, Comblain-au-Pont, Misoul und Durbuy. Unter diesen ist die Gruppe von Dolembreux die bedeutendste, sie ist eine der mächtigsten Eisenerzniederlagen der ganzen Provinz Lüttig. Die Erze finden sich zwischen den Schiefern und den Kalken der devonischen Formation (*systèmes quartzo-schisteux inférieur und calcaireux inférieur du terrain anthraxifère*) und setzen gangförmig durch den Kalk fort. Analog finden sich die Erze der Aywaille-Gruppe an der Amblève, einem Zuflusse der Ourthe, sind aber von geringer Bedeutung, und dasselbe gilt von den übrigen Gruppen; zu bemerken ist nur, dass bei diesen Erzen vom Brauneisenstein oft Knollen von Spatheisenstein eingeschlossen sind, die indessen wegen ihres Schwefelkies- und Kieselsäuregehaltes ausgehalten werden müssen.

## 3. Luxemburg.

Der nördliche Theil der Provinz Luxemburg besteht aus denselben Gebirgsschichten wie der erzführende Theil der Provinz Lüttig und in der That gehört auch die dort als letzte genannte Gruppe an der Ourthe, die von Durbuy, schon zu Luxemburg.

Ganz anders ist aber der südliche Theil beschaffen. Er besteht aus den Gesteinen jener Lias- und Jurazone, deren Eisenerzreichthum in ihrer Fortsetzung nach Frankreich bereits unter diesem Lande beschrieben worden ist.

Die Erze kommen theils als Flötze, theils als oberflächliche Ab- und Einlagerungen vor, sind bald gerundete erbsengrosse Körner, bald Fragmente dichten Brauneisensteins verschiedener Grösse. Sie finden sich in einem eischüssigen Thone von gelbbrauner Farbe entweder in gangartigen unregelmässigen Ablagerungen im braunen Jurakalk, oder den Schichten der Liasformation aufgelagert. Die wichtigsten Fundorte liegen bei Ruette, Differdange, andere bei Mamer und Mersch.

## 4. Rasenerze.

Die nördlichen flachen Gegenden Belgiens (Campine, Haegeland, Brabant), besonders aber die Niederungen der Schelde, führen wie die ganze norddeutsche Ebene Raseneisenerze, welche indessen ohne grosse Bedeutung für die Eisenindustrie des Landes sind.

## b. A n a l y s e n.

Tabelle I. Rotheisenstein.

	1.	2.	3.
xyd . . . . .	83,5	82,5	—
. . . . .	—	—	50,486
noxyd . . . . .	0,5	—	—
iure . . . . .	10,0	—	—
l . . . . .	—	—	10,033
de . . . . .	1,4	—	—
ium . . . . .	—	—	6,090
saurer Kalk . . . . .	4,6	—	—
l . . . . .	—	—	2,750
säure . . . . .	—	—	2,160
off . . . . .	—	—	21,410
Beimengung . . . . .	—	17,5	—
el . . . . .	—	—	0,390
orsäure . . . . .	—	—	0,083
. . . . .	—	—	5,066

Von Vezin (Namur). Mineral violet, Textur körnig, grosse und gleich-Körner, Farbe bläulichgrau; Strich dunkelroth (Valérius, Traité de la . 126).

Mineral violet zu Ougrée verschmolzen. Nach einer Privatmittheilung des Cheneux.

Theilweis zersetzter Rotheisenstein von Vezin Houssois, zwischendenne und Namur. Verschmolzen zu Hourpe. Nach Privatmittheilung des Boulanger.

Tab

	1.	2.	3.	4.
Eisenoxyd. . . . .	67,65	62,60	64,50	60,012
Thonerde. . . . .	2,60	—	—	3,493
Kalk. . . . .	—	—	—	—
Magnesia. . . . .	—	—	—	0,199
Zinkoxyd. . . . .	—	17,20	15,00 <sup>1</sup>	—
Wasser, hydratisches. . . . .	11,07	} 17,00	14,00	{ 9,344
Kohlensäure. . . . .	—			
Kieselsäure. . . . .	18,35	—	6,50 <sup>2</sup>	26,456 <sup>3</sup>
Quarz. . . . .	} —	3,20	—	—
Thon. . . . .				
Phosphorsaurer Kalk. . . . .	—	—	—	0,036
Schwefelsaurer Kalk. . . . .	—	—	—	0,042
Schwefeleisen. . . . .	—	—	—	—
Verlust. . . . .	0,33	—	—	—
Gangart. . . . .	—	—	—	—

<sup>1</sup> Zinkoxyd + Bleiglanz, letzterer in sehr geringer Menge.

1. Von Ligny (Namur), Brauneisenerz in Fragmenten von gelber bis braun (Valérius, Traité, p. 132).

2. Von Angleur (Lüttig), analysirt von Berthier (Percy-Petitgand, dicht, röthlichgelb, braust mit Säuren, die Kieselsäure ist löslich, ist als Geme Eisen- und Zinkerz anzusehen.

3. Ebendaher, analysirt von Montefiore; dicht, specif. Gewicht = 1,64 (Valérius, Traité, p. 155).

4. Brauneisenerz von Mersch (Luxemburg); abgerundete Körner, oberfl. Ablagerung auf dem Lias, analysirt von Reuter.

enstein.

7.	8.	9.	10.	11.	12.
53,8	31,5	59,0	72,80	58,0	44,5
1,2	—	—	—	—	—
0,8	—	—	—	—	—
0,1	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
9,4	8,0	18,0	4,75	15,0	8,0
31,2 <sup>2</sup>	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
1,1	—	—	—	—	—
2,4	1,0	1,0	2,19	—	3,0
—	59,5	22,0	20,26	29,0	44,5

Kieselsäure. <sup>2</sup> Kieselsäure und Silicate.

eisenerz von Mamer (Luxemburg), ähnlich Nr. 4, analysirt von Reuter Valérius, Traité, p. 171).

eisenerz von Capellen, analys. von Bidaut (Valérius, Traité, p. 177).

eisenerz aus der Umgegend von Diest, analysirt von Bidaut (Valérius, p. 177).

Brauneisenerz auf Ongrée verschmolzen. Privatmittheilung des Herrn Fr. 8 von Melin, 9 von Oneux, 10 von St. Denis, 11 von Mélotte, 12 von

Tabelle III. Spatheisenstein.

	1.
Eisenoxydul . . . . .	46,6
Kohlensäure . . . . .	29,7
Wasser (hydratisches) . . . . .	10,2
Kieselsäure . . . . .	2,5 <sup>1</sup>
Zinkoxyd . . . . .	11,0

<sup>1</sup> Quarz und lösliche Kieselsäure.

1. Von Angleur (Lüttig), Farbe grau in Stücken, gelbbraun im Pulver; brauste nur beim Erwärmen mit Säuren auf. Analysirt von Montefiore (Valérius, Traité, p. 156).

## c. Statistik.

Belgien producirt jährlich, circa 6 Millionen Centner Roheisen. Da die Erze in der Gattirung durchschnittlich 22 Proc. Roheisen geben, so kann die Eisenerzförderung auf 27 Millionen Zollcentner geschätzt werden.

## VI. Schweden und Norwegen.

## a. Vorkommen.

Die skandinavische Halbinsel ist reich an vorzüglichen Eisensteinen, welche wesentlich in drei Formen auftreten, nämlich erstens als oft sehr manganreiche (6 bis 10 Proc.) Magneteisensteine in den krystallinischen Gesteinen, wie Quarzit (Hälleflinta), Granit, Gneiss, Glimmerschiefer u. s. w. zusammen mit Quarz, Granat, Epidot, Hornblende, Augit, Kalkspath u. s. w. Quarz ist nur in einzelnen Fällen so überwiegend, dass die Erze beim Verschmelzen eines Kalkzuschlags bedürfen; Phosphor ist selten in merklichen Mengen vorhanden; Schwefelkies kommt gelegentlich, selbst in den besten Erzen (z. B. zu Dannemora) vor.

Zweitens erscheinen die Eisenerze als Rotheisenstein und zwar in der Form von hartem und dichtem Eisenglanz auf Gängen in Quarzit und Granitgesteinen. Kieselsäure wiegt in der Gangart meist vor.

Drittens finden sich Braun- oder Gelbeisenerze jüngster Bildung auf dem Boden der Landseen (Seeerze) und in Morästen (Raseneisenerze).

1. Lappland<sup>1)</sup>.

Die nördlichsten Gebirge der skandinavischen Halbinsel, welche theils zu Norwegen, theils zu Schweden gehören, enthalten hervorragende

<sup>1)</sup> Cotta, Erzlagerstätten S. 508 u. f.

Lagerstätten von Magneteisenstein, von denen das von Gellivara an der Lina-Elf im Gebiete der Tornea und Lulea-Lappmark in Schweden, wo ein ganzer Berg von Magneteisenstein ist, den ersten Rang einnimmt. Aehnlich sind die gleichfalls Schweden angehörigen Vorkommnisse von Kierunavara und Luosanavara. Es sind sämmtlich Stöcke in den krystallinischen Schiefer.

## 2. Magneteisenerzzone von Arendal in Norwegen.

Die krystallinischen Schiefer der Umgegend von Arendal im Bezirke Nedenäs, welche vorherrschend aus Gneiss bestehen, enthalten in einer langen, der Küste parallelen Zone zwischen Oyestad und Flackstad eine grosse Zahl stockförmiger Magneteisenerzeinlagerungen von unregelmässig linsenförmiger Gestalt, oft mit Verzweigungen in das Nebengestein. Die Mächtigkeit der Stöcke wechselt gewöhnlich zwischen 6 und 25 Fuss, steigt aber zuweilen auch darüber. Die Länge ist sehr verschieden, einzelne Stöcke sind schon bis zu 700 Fuss abgebaut. Der Kern dieser Lagerstätten zeigt meist das reinste Erz und ist von einer Contacthülle oder Rinde umgeben. Gänge granitischer und kalkiger Gesteine durchsetzen oft die Massen <sup>1)</sup>.

## 3. Gebiet von Dalarne und Westmanland in Schweden.

Das Gebiet, welches vorzüglich durch die reichen Kupfererzlagerstätten von Falun ausgezeichnet ist, führt auch gang- und stockförmige Magneteisenerze in den krystallinischen Schiefer, besonders im Gneiss, unter denen die von Bispberg bei Säter in Dalekarlia, Norberg in Westmanland hervorgehoben zu werden verdienen. Nora, nicht weit von Örebro, wo Felsit- und Glimmerschiefer in körnigem Kalkstein und Dolomit die Hauptgesteine bilden, schliesst sich hier mit seinen Magnet- und Eisenglanzlagerstätten an <sup>2)</sup>.

## 4. Gebiet von Wermland.

Dies Gebiet, welches aus granitartigem, oft in Glimmer-, Hornblende- und Chloritschiefer übergehenden Gneiss besteht, enthält theils Magneteisensteinlagerstätten, welche den Schiefer parallel eingelagert sind und von mannigfachen Mineralien und Erzen begleitet werden, theils Rotheisensteingänge <sup>3)</sup>.

Erstere werden besonders bei Presberg, Åge Nordmarke, Taberg, Långbanshyttan und Garsberg in der Umgegend von Philipstad, letztere bei Carlstad ausgebeutet.

---

<sup>1)</sup> Cotta, S. 518. — <sup>2)</sup> Cotta, S. 509. — <sup>3)</sup> Cotta, S. 530.

## 5. Dannemora.

Ganz getrennt von den vorher beschriebenen, mehr der Mitte Schwedens angehörigen Lagerstätten liegt in Upland das berühmte Magnetisenerzvorkommen von Dannemora. Der Magneteisenstein bildet hier einzelne linsenförmige Massen von verschiedener Grösse, welche theils an einander gereiht, theils unter einander mehr oder weniger parallel liegen und so zusammen eine Art Stock bilden, im Einzelnen aber dem Streichen der Schichten folgen. Das umgebende Gestein ist Felsitschiefer (Hälleflinta), Kalkstein und Chloritschiefer. Der Tagebau auf dieser Lagerstätte hat bereits mehr als 400 Fuss Tiefe erreicht und die Mächtigkeit der Hauptlinse beträgt in ihrer Mitte 180 Fuss. Der feinkörnige Eisenstein enthält im Inneren nur wenig Chlorit, Kalkspath und Braunspath, am Ausgehenden und an den Grenzen auch Schwefel- und Kupferkies, Blande, Bleiglanz, Arsenkies, Granat, Quarz u. s. w. <sup>1)</sup>

## 6. Die Insel Utö.

Die krystallinischen Schiefer der Insel Utö, welche zu Södermanland gehört, enthalten stockförmige Einlagerungen von Magneteisenstein, welche bis zu 20 Lachter Mächtigkeit erreichen. Das feinkörnige Magnetisenerz ist innig mit Eisenglanz gemengt <sup>2)</sup>.

## 7. Der Taberg bei Jönköping

in Småland, welcher sich als freistehender Kegel etwa 400 Fuss über den ihn umgebenden Gneiss erhebt, besteht an seinem Abhange gegen den Mansarpaffluss vorherrschend aus Magneteisenstein, welcher mit Hornblende und Feldspath gemengt ist; das Nebengestein ist Grünstein. Schwache Kalkspath- und Dolomitgänge durchsetzen die Bergmasse nach verschiedenen Richtungen.

## 8. Die See- und Morasterze.

Eine sehr eigenthümliche Art von Erzen sind die auf dem Boden vieler in Småland, Gottland und Wermeland abgelagerten Seerze, welche in kleinen gerundeten, mehr oder weniger abgeplatteten Körnern meist von der Grösse einer Linse bis zu der einer Bohne, zuweilen geringerer, selten bedeutenderer Grösse bestehen und zur Benutzung heraufgeholt werden. Sie bilden sich gegenwärtig noch fort und ergänzen so in gewissen Zeiträumen das Geförderte wieder.

<sup>1)</sup> Cotta, S. 531. — <sup>2)</sup> Cotta, S. 536.



## b. A n a l y s e n.

Tabelle I. Magneteisenerz.

	1.	2.	3. <sup>2</sup>	4.	5.	6. <sup>3</sup>
isenoxyd . . . . .	69,74	75,87	70,23	70,42	71,85	70,71
isenoxydul . . . . .	30,00	24,13 <sup>1</sup>	29,65	29,40	28,00	28,78

Einschliesslich 2 Proc. Manganoxydul. <sup>2</sup> Nach Abzug von 0,4 Proc., wovon 0,25 Titaneisen. <sup>3</sup> Nach Abzug von 1,85 Eisenglanz.

1. und 2. Von Arendal. 1. Körniges Magneteisenerz, analysirt von Karsten. 2. Schaliges Magneteisenerz, analysirt von v. Kobell.

3. Von Dannemora, Octaëder, analysirt von Karsten.

4. Von Thorsåker in Schweden, derb, analysirt von Karsten.

5. Von Norberg in Westmanland, blätterig, specif. Gewicht = 5,002, vorkommen im Talkschiefer. Analysirt von Rammelsberg.

6. Von Gellivara in Lapplan, körnig, mit Eisenglanz gemengt. Analysirt von Karsten. (1 bis 6 aus Rammelsb. Mineralchem.)

Tabelle II. Brauneisenerz.

## A. Raseneisenstein.

	1.
Eisenoxyd . . . . .	62,56
Manganoxyd . . . . .	2,60
Magnesia . . . . .	5,80
Kieselsäure . . . . .	20,40
Phosphorsäure . . . . .	0,68
Wasser und organische Säuren .	7,50

1. Wiesenerz aus Småland. Analysirt von Morell.

Tabelle II. Bra

B. S

	2.	3.	4.	5.	6.	
Eisenoxyd . . . . .	65,576	68,448	69,056	68,823	75,865	68
Manganoxyd . . . . .	3,871	3,705	1,995	0,640	0,721	1
Kalkerde . . . . .	0,823	2,265	0,865	0,615	2,950	1
Magnesia . . . . .	0,149	0,731	0,236	0,162	0,082	0
Thonerde . . . . .	5,088	5,261	5,311	7,894	1,762	3
Kieselsäure . . . . .	7,146	8,038	6,688	7,376	7,049	5
Phosphorsäure . . . . .	1,128	0,825	0,732	0,701	0,692	0
Schwefelsäure . . . . .	Spur	Spur	Spur	Spur	0,043	0
Wasser und Organisches . . . .	16,219	10,727	15,117	13,789	10,836	16

	18.	19.	20.	21.	22.	
Eisenoxyd . . . . .	61,004	43,225	64,126	61,843	65,790	35
Manganoxyd . . . . .	2,202	12,340	1,525	3,432	0,832	34
Kalkerde . . . . .	1,201	0,631	0,464	0,501	0,676	1
Magnesia . . . . .	0,172	0,025	0,166	0,063	0,625	0
Thonerde . . . . .	4,255	5,080	6,233	5,194	2,368	2
Kieselsäure . . . . .	17,158	22,343	11,240	11,327	17,865	9
Phosphorsäure . . . . .	1,213	1,048	0,894	0,672	0,666	0
Schwefelsäure . . . . .	0,071	0,347	0,102	0,430	Spur	0
Wasser und Organisches . . . .	12,724	14,321	15,250	16,538	11,178	14

2. bis 17. Seeerze aus Småland } Analysirt von Svanberg (Kars  
 18. bis 30. Seeerze aus Wermeland } Eisenh. II, 48).

erz (Fortsetzung).

9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.
74,772	57,081	70,380	56,475	45,260	59,947	60,863	62,305	74,109
0,723	16,185	4,005	15,881	0,463	10,132	11,501	10,110	0,919
2,837	0,677	0,880	2,344	2,683	2,970	0,674	3,095	2,549
0,110	0,135	0,211	0,088	0,021	0,056	0,236	0,098	0,078
1,974	2,167	1,232	3,096	2,359	2,413	4,379	2,697	1,429
8,509	10,697	9,185	8,536	41,258	13,569	6,399	8,444	7,725
0,534	0,434	0,310	0,259	0,253	0,192	0,168	0,162	0,051
0,085	Spur	Spur	0,031	0,127	0,032	Spur	0,046	0,066
11,006	12,924	13,797	13,290	7,576	10,899	15,780	13,043	13,074

25.	26.	27.	28.	29.	30.	31.	32.	33.
59,860	70,803	67,590	63,287	68,026	63,496	52,862	70,049	43,527
5,425	3,023	1,451	7,952	1,696	2,275	10,848	1,783	3,446
0,779	0,499	0,468	0,266	0,486	0,433	1,065	2,313	1,809
0,461	0,107	0,234	0,400	0,121	0,217	0,132	0,121	0,078
5,101	3,635	4,175	4,059	4,492	3,893	3,470	1,497	3,413
13,000	5,488	7,883	8,117	10,106	15,501	19,607	8,027	39,844
0,253	0,213	0,179	0,153	0,138	0,130	0,812	0,336	0,182
—	0,086	0,206	—	Spur	0,050	Spur	Spur	Spur
15,121	16,146	17,814	15,766	14,935	14,005	10,299	15,874	7,701

. Seeerze aus Helsingland } Analysirt von Svanberg (Karsten,  
. und 33. Seeerze aus Dalarun } Eisenh. II, 48).

## c. Statistik.

Es wurden in Schweden im Jahre 1863 gefördert <sup>1)</sup>:

1) An Bergerz (d. h. Magnet- und Rotheisenstein von Stöcken und Gängen).

In Norbottens - Län aus 6 Gruben	24,552 Ctr.
Jemtlands „ „ 1 „	2,636 „
Gefleborgs „ „ 24 „	251,676 „
Upsala „ „ 35 „	707,598 „
Stockholms „ „ 32 „	468,515 „
Kopparbergs „ „ 140 „	2,710,442 „
Westmanlands „ „ 39 „	1,375,928 „
Örebro „ „ 146 „	2,410,320 „
Wermlands „ „ 50 „	1,959,725 „
Södermanlands „ „ 14 „	244,355 „
Ostergöthlands „ „ 6 „	92,000 „
Calmar „ „ 4 „	48,168 „
Jönköpings „ „ 25 „	242,115 „
Kronobergs „ „ 2 „	3,100 „
Christianstads „ „ 1 „	1,200 „

10,542,329 Centner <sup>2)</sup> Bergerz, d. h. 8,988,359 Zollcentner

2) An See- und Sumpferz.

In Calmar - Län . . . . .	40,508 Ctr.
Jönköpings - Län . . . . .	11,550 „
Kronobergs „ . . . . .	77,439 „

129,497 Centner Seeerz, d. h. 110,163 Zollcentner

Zusammen . . . 10,671,826 Centner Erz, d. h. 9,078,522 Zollcentner.

<sup>1)</sup> Berg- und Hüttenm. Zeitung 1864. S. 417. <sup>2)</sup> 1 Schwed. Centner = 42,634 Kil. = 0,8507 Zollcentner.

## VII. Königreich Italien.

### a. Vorkommen.

Die Eisenerzvorkommnisse von Italien haben ihre grösste Bedeutung Toskana und zwar auf der Insel Elba. Nächstdem werden die Eisenerze der Alpen sowohl in Piemont als in der Lombardei technisch benutzt und schliesslich spielen noch eine freilich viel untergeordnetere Rolle die Lagerstätten der kalabrischen Apenninen und der Insel Sardinien.

#### 1. Die Insel Elba und das Festland von Toskana.

Die Insel Elba enthält in ihrem östlichen Theile überaus reiche Lagerstätten von Eisenglanz, welche, obwohl seit den ältesten Zeiten Gegenstand eines regen Bergbaues, noch als unerschöpflich anzusehen sind. Das Nebengestein derselben ist im Wesentlichen Glimmerschiefer<sup>1)</sup>, mit welchem körniger Kalkstein und Dolomit, Diorit und Serpentin verbunden sind, während jüngere (tertiäre oder Kreide) Schiefer, Sand und Kalkstein aufgelagert sind<sup>2)</sup>.

Ihre grösste Entwicklung zeigen die Eisenerzlagerstätten, welche als solche anzusehen sind, am Capo Calamita, am Capo Bianca bei Terra-nera, bei Rio und an der Mündung des Rio-Albano, Punkte, die in einer von Norden nach Norden gerichteten Linie liegen, und von denen der erste und dritte vorzüglich aufgeschlossen ist. Der Eisenglanz, der theils krySTALLISIRT auftritt, theils in dichten Rotheisenstein oder Eisenrahm übergeht, ist am Ausgehenden in Brauneisenstein, an einzelnen Stellen auch in Magnet Eisen umgewandelt, im Allgemeinen sehr rein, nur Quarz und Eisenerze treten als Verunreinigungen auf; im Durchschnitt halten die Erze bis 60 Proc. Eisen.

Das Festland von Toskana hat zwar gleichfalls zahlreiche Eisenerzvorkommnisse in den Apuanischen Alpen aufzuweisen, aber keines davon erreicht die Bedeutung der Elbaer Lagerstätten. Es sind hervorzuheben<sup>3)</sup>:

1) Der grosse Gangzug von Frigido bei Massa, welcher, Magnet Eisen führend, in körnigem Kalkstein auftritt, der von Corsinella bei Mazzema mit Rotheisenstein, welcher dem Lias-Marmor angehört, die Eisen- und Magnet Eisensteingänge von Val di Castello, deren Eisensteine 50 und 60 Proc. Eisen liefern, und die Rotheisensteingänge am Tafone im Arnothal.

2) Die zahlreichen kleinen brauneisensteinführenden Gänge von Maso im Kreidegebirge und

<sup>1)</sup> Verrucano, zuweilen Talkschiefer, beides veränderte paläozoische Schichten (F. Visconti, *Mineral Resources of Central Italy*). — <sup>2)</sup> Vergl. Cotta, *Eisenerzlagerstätten* 381. — <sup>3)</sup> Regno d'Italia Catalogo descrittivo. Esposizione internazionale del 1889. p. 12.

3) der grosse Brauneisensteingang von Montevalerio unterhalb Campiglia, welcher in jurassischen Schiefern auftritt.

## 2. Die Alpen.

Die Thäler der Lombardei sind günstig für die Ausbeutung der in den steilen Abhängen zu Tage tretenden manganreichen Spatheiseneisensteine, welche gangförmig im Thonschiefer in dem Gebiete zwischen Cafaro-Fluss und Comer-See vorkommen, wo sie am Ausgehenden oft in Brauneisenerz umgewandelt sind und zuweilen eine Mächtigkeit von 20 und mehr Fussen erreichen, z. B. 8 Meter bei Manina im Dezzo-Thal<sup>1)</sup>.

Die wichtigsten Punkte gehören den Distrikten Como, Sondrio, Bergamo und Brescia an.

In den Alpen von Piemont ist das Thal von Aosta am reichsten an Eisenerzen, wo bei Traversella und Cogne Gänge mit Magnet- und Rotheisenstein im Syenit auftreten.

## 3. Die Kalabrischen Apenninen.

Brauneisensteingänge sind in Süditalien sowohl in den krystallinen Gesteinen der Apenninen von Calabrien als in den sedimentären Ablagerungen der Abruzzen und der Terra di Lavoro und in den Pugliesischen Tertiärhügeln häufig, aber nur die ersten haben grössere Bedeutung. Sie werden bei Aspromonte in der Provinz Reggio und bei Pazzano am Stilo-Berge ausgebeutet.

## 4. Die Insel Sardinien.

Schliesslich sind noch die Magneteisensteingänge der Insel Sardinien zu erwähnen, welche im Silur zu Is Ginestras und im Granit zu Perda Niedda auftreten.

## b. Analysen.

1. Das Magneteisenerz von Traversella in Piemont enthält nach Rammelsberg (Mineralchemie S. 157)

Eisenoxyd . . . .	71,20 Proc.
Eisenoxydul . . . .	29,00 "
Magnesia . . . .	0,18 "

es krystallisirt in Granatoëdern, das specifische Gewicht ist = 5,106.

2. Ein Magneteisenstein von Iglesias (Sardinien), beinahe dicht, dunkelgrau, wenig metallglänzend, von braunem Strich, aus den krystallinen Schiefern, enthält nach Rivot (Docim. t. III, p. 435):

Eisenoxyd . . . .	62,50 Proc.
Eisenoxydul . . . .	24,90 "
Gangart <sup>2)</sup> . . . .	12,60 "

<sup>1)</sup> Regno d'Italia, S. 3. — <sup>2)</sup> Scheint ein Silicat von Eisenoxyd und Eisenoxydul zu sein.

3. Eisenglanz von Elba ist reines Eisenoxyd; enthält aber nach Cammelsberg (Mineralchemie S. 128) in einzelnen schönen Krystallen von 5,241 specif. Gewicht höchstens 0,3 Proc. Titansäure, in anderen von 5,283 specif. Gewicht keine Titansäure, dagegen stets etwas Eisensdul (bis 0,8 Proc.) und Talkerde (bis 0,4 Proc.).

4. Rotheisenerz von Sardinien. Schuppig, violettgrau, von haftem Metallglanz, enthält nach Rivot (Docim. t. III, p. 429) 98,90 Proc. Eisenoxyd und 1,10 Proc. Quarz.

5. Dichter Brauneisenstein von Elba. Enthält nach d'Au-  
rissou (Karsten, Eisenh. II, 38):

Eisenoxyd . . . .	83 Proc.
Wasser . . . .	12 „
Manganoxyd . . .	Spur
Kieselsäure . . . .	5 „

### c. Statistik.

Im Jahre 1861<sup>1)</sup> sind 440,000 Centner Eisenerze von Elba ins Ausland verkauft und 520,000 Centner in Italien verarbeitet worden, während, nach der Roheisenproduction zu schliessen, im Ganzen etwa 280,000 Ctr. Eisenerze im Inlande verarbeitet wurden, so dass die Gemmtproduction an Eisenerz auf 2,720,000 Ctr. zu schätzen ist. Im Durchschnitt beträgt zwar die jährliche Förderung der Elbaer Gruben 10,000 Ctr., aber hiervon ist mehr als  $\frac{1}{10}$  sogenannte Gettate, d. h. Erzstein, welches in früheren Zeiten auf Halden verstürzt wurde, das Uebrige ist anstehendes Erz von 55 bis 60 Proc. Eisengehalt.

## VIII. Spanien und Portugal.

### a. Vorkommen.

Obwohl die Eisenindustrie der pyrenäischen Halbinsel eine sehr unterordnete Rolle spielt, so ist doch daraus nicht zu schliessen, dass die in der derselben arm an Eisenerzen sind. Im Gegentheil kommen Eisenzlagerstätten von Bedeutung zahlreich vor und liefern noch dazu meist ein vortreffliches Product.

#### 1. Pyrenäen.

An die französischen Eisenerzvorkommenisse der Pyrenäen an der Gascogne schliessen sich ganz analoge in Spanien, welche Roth- und Brauneisenstein führen und besonders bei Brun ausgebeutet werden, ihre grösste Entwicklung aber bei Sommorostro in der Provinz Bilbao erlangen.

<sup>1)</sup> Regno d'Italia. XII.

Hier sind es sehr reine Brauneisensteine, die in krystallinischen Schiefen oder älteren Sedimentärgesteinen gangförmig abgelagert, in grösserer Tiefe in Spatheisensteine übergehen. Der Hauptgang von Sommorostro setzt im Kalksteine mit 3 bis 10 Fuss Mächtigkeit auf.

Die Fortsetzung der Pyrenäen als Gebirge von Asturien und Galizien besitzen gleichfalls zahlreiche Lagerstätten guten Eisensteins und besonders sind die Provinzen Lugo und Orense deshalb bekannt. Die wichtigsten Eisensteingruben Galiziens liegen bei Formigueiros und Roques in dem Gebirge von Courél<sup>1)</sup>.

## 2. Portugal.

Die bedeutendsten Eisenerzlagerstätten Portugals finden sich in den zwei Distrikten Braga (zwischen Douro und Minho) und Leiria (in Estremadura<sup>2)</sup>).

In dem ersteren tritt Magneteisenstein lagerförmig an der Galizischen Gränze zwischen Granit und krystallinischen Schiefen bei Pitões-Serra do Geréz auf, während in dem letzteren Magneteisenstein auf Gängen bei Porto de Mós, in den Bergen des Serro Ventôzo und Alqueidão da Serra und schuppiger Rotheisenstein bei Mendiga vorkommt.

## 3. Andalusien.

Die Gebirge an der Südküste Spaniens, namentlich die Serrania de Ronda, nordöstlich von Gibraltar, führen Magneteisenstein auf reichen Lagern, welche von Zeit zu Zeit ausgebeutet worden sind.

## b. A n a l y s e n.

Tabelle I. Rotheisenstein.

	1.	2.
Eisenoxyd . . . . .	88,20	92,60
Manganoxyd . . . . .	—	nicht best.
Kieselsäure . . . . .	10,00	—
Thonerde . . . . .	0,55 <sup>*</sup>	—
Kohlensaurer Kalk . . .	1,80	—
Quarz . . . . .	—	5,60
Glühverlust . . . . .	0,43	1,00

1. und 2. Rotheisenerze von Guipuzcoa und zwar 1. von Oyarzun, gangförmig im Granit, analysirt von Schickedanz, und 2. von San Emilio (Bidassoa), analysirt von Moissenet (Percy-Petitgand, S. 599).

<sup>1)</sup> Karsten, Eisenh. I, 96. — <sup>2)</sup> Catalogue des Produits minéraux du Portugal. Expos. univ. de Londres 1862.



Tabelle II. Brauneisenstein.

	1.	2.	3.	4.	5.
noxyd . . . . .	75,05	78,57	70,10	75,00 <sup>1</sup>	65,20 <sup>1</sup>
manganoxyd . . . . .	1,45	0,70	3,65	nicht best.	4,40
Fe . . . . .	—	4,10	0,32	—	—
Magnesia . . . . .	—	1,00	0,23	—	—
Thonerde . . . . .	—	—	6,33	—	—
Kieselsäure . . . . .	—	5,20	13,66	—	—
Wasser . . . . .	12,50	—	—	13,30	17,60
Asche . . . . .	—	—	—		
Verlust . . . . .	11,00	—	—	—	—
Verlust . . . . .	—	10,43	5,71	11,60	12,60

<sup>1</sup> Mit Thonerde.

1. bis 3. Brauneisensteine von Sommorostro (Bilbao), dicht, dunkel. 1. Analyse der kaiserl. Bergschule (Rivot, Doc. t. III, p. 449), 2. von Ollargan, 3. von Ollargan. 2. und 3. analysirt von Errasquin (Percy-Petitgand. S. 601).

4. und 5. Brauneisensteine von Guipuzcoa. 4. Fasriger Glaskopf von Emilio. 5. Brauneisenerz vom Gange San Emilio. Analysen der kaiserlichen Bergschule (Percy-Petitgand. S. 601).

Tabelle III. Spatheisenstein.

	1.	2.	3.
Eisenoxydul . . . . .	56,16	57,72	53,17
Manganoxyd . . . . .	2,71	3,40	3,70
Kalk . . . . .	2,10	1,90	2,30
Magnesia . . . . .	—	1,80	3,80
Kieselsäure . . . . .	2,60	0,08	7,60
Wasser und Kohlensäure . . . .	35,75	35,78	29,71

1. bis 3. Spatheisensteine von Guipuzcoa. 1. von St. Emilia, 2. von Joaquin, 3. von St. Martial; in den Schieferen am Granit, analysirt von Dickedanz (Percy-Petitgand, S. 609).

## c. Production.

Die Production an Eisenerz betrug in Spanien im Jahre 1861<sup>1)</sup> 1,302,589 metr. Quintals = 2,605,178 Zollcentner, während man aus der Eisenerzeugung Spaniens und Portugals zusammen auf etwa 4 Millionen Zollcentner schliessen könnte.

## IX. Russland.

a. Vorkommen<sup>2)</sup>.

## 1. Finnland.

Das finnische Seegebiet enthält in ähnlicher Weise wie Schweden reiche Lagerstätten von Magneteisenerzen, welche besondere Bedeutung in dem Gebiete von Helsingfors erlangen, wo sie im Hornblende-schiefer, begleitet von Diorit, oft durchsetzt von Granitgängen auftreten<sup>3)</sup>.

Ausserdem bergen die Landseen Brauneisenerze (Seeerze) und in den Niederungen finden sich Raseneisensteine.

## 2. Olonez-Gebiet.

Dieselben Vorkommnisse von Erzen jüngster Bildung finden sich auch in dem eigentlichen Russland in dem Olonez-Gebiete, welches besonders den Onega- und Ladoga-See umfasst.

## 3. Polen.

Die Eisenerzvorkommnisse Polens schliessen sich eng an die Oberschlesiens an<sup>4)</sup>. Es kommen Sphärosiderite im Steinkohlengebirge vor, mulmige, meist zinkhaltige Brauneisenerze auf dem Muschelkalk und in dessen Spalten und Höhlen, Thoneisenstein vorzüglicher Beschaffenheit im Keuper und braunen Jura, ganz analog den preussischen Lagerstätten.

## 4. Das Flachland von Moskau.

Die Ebene an der oberen Wolga und Oka führt in den der oberen paläozoischen (permischen, Kohlen- und devonischen) Formation angehörigen Schichten Sphärosiderite und in den Flussniederungen Raseneisenerze, welche die Grundlage der Eisenerzeugung bilden. Dies Gebiet umfasst vorzüglich die Gouvernements Kostrowa, Wladimir, Nischnei-Nowgorod, Tula, Kaluga, Orel, Tambon und Pensa<sup>5)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Berg- und Hüttenm. Zeit. 1864. S. 57. — <sup>2)</sup> Vergl. Berg- und Hüttenm. Zeit. 1862. S. 419. — <sup>3)</sup> Cotta, S. 509. — <sup>4)</sup> Siehe Preussen. — <sup>5)</sup> Vergl. Kar-  
n, Eisenh. I, 117.

## 5. Ural.

Ural führt in seinen krystallinischen Gesteinen bedeutende Mag-Stöcke und Gänge, so namentlich bei Blogodat in der Nähe von Winsk, wo zahlreiche Erzmassen im Augitporphyr auftreten. Ist grob- bis feinkörnig, häufig durch Eisenkies verunreinigt. Der hervorragende Punkt ist Katschkanar, wo sich zwischen Kusch-Turinsk im Grünstein viele mächtige Erzgänge finden. Ferner der Magnetberg Wissokaja-Gora bei Nischnei-Tagilsk zu nennen, auf dem breiter Rücken sich etwa 250 Fuss hoch über die umgebende Ebene hebt und grösstentheils aus Magneteisenerz, welches nur an der theilweise in Brauneisenerz umgewandelt ist, besteht. Schliesslich noch der Magnetberg bei Magnitnaja, der sich aus Felsit-Stein besteht, der Erwähnung <sup>1)</sup>.

## 6. Neu-Russland oder Lugan-District.

Die Steinkohlenmulde von Tscherkask oder Lugan nördlich von Taganrog am Asowschen Meere führt Brauneisenerze, welche im Verein mit fossilen Brennmaterial die Grundlage der dortigen Eisenindustrie bilden.

Sind als eisenerzführende Districte des asiatischen Russ-

## 7. Das Altai-Gebiet,

## 8. Der Kaukasus

lich

## 9. Das Nertschinsk-Gebiet

von denen, welches letztere die Transbaikalische Provinz und die Mongolei umfasst.

## b. Analysen.

	1.	2.	3.
oxyd . . . . .	83,38	30,57	32,75
anoxyd . . . . .	—	1,55	1,00
er . . . . .	15,01	13,87	13,00
säure . . . . .	1,61	—	—
. . . . .	—	50,28	47,50
hormsäure . . . . .	—	2,93	3,50
stzensäure . . . . .	—	1,08	2,50

Der rüthige Brauneisenstein von Kamensk, Gouv. Perm, von v. Koenig (Rammelsb. Mineralchem. S. 149).

Der rüthige Brauneisenerz von Nischnei-Nowgorod, analysirt von Koenig (Rammelsb. Mineralchem. S. 154).

c. Production <sup>1)</sup>.

Es wurden gefördert im Jahre

1861 im Ural . . . . .	971,673	Centner Eisenerze
1862 in Finnland . . . . .	1,436	„ „
1859 in Polen . . . . .	557,600	„ „
Schätzungsweise im Altai, Neu-Russland, Kaukasus, Moskau-Gebiet . . . . .	8,000,000	„ „

## X. A s i e n.

Die zu dem russischen Asien gehörigen Eisenerzlagerstätten sind bereits unter Russland beschrieben oder erwähnt worden. Ausser diesen sind die des englischen Indiens am meisten bekannt. Da aber auch die Kenntniss hiervon kein zusammenhängendes, übersichtliches Bild giebt, so verschieben wir die Beschreibung der wenigen bekannten Lagerstätten bis zu der Darstellung der Eisen- und Stahlerzeugung in Indien.

## XI. A f r i k a.

## a. Vorkommen.

## Algier.

Es führen vorzüglich die Provinzen Bona und Constantine Eisenerze. Magneteisenstein theils für sich auf Gängen, theils mit Rotheisenstein zusammen kommt zu Aïn-Morkha und Al-Karézas vor. Unter den Gruben dieses Gebietes zeichneten sich die von Karézas durch die höchste Production aus (1860 159,000 Quintaux = 318,000 Zollcentner) und lieferten zur Stahlfabrikation sehr wohl geeignete Erze nach Alélick bei Bona <sup>2)</sup>. Uebrigens befinden sich hier ausserdem noch Eisenerzgrubenfelder bei Bou-Hamra und Meboudja, wo Brauneisenstein liegt.

Es scheinen diese Erze sämmtlich dem Gebiete krystallinischer Schiefer anzugehören, welches sich südlich vom Cap Bugeroni und Cap Ferro bis zur Breite von Bona erstreckt.

Die Provinz Algier, welche aus Kreide- und Tertiärgebirgen besteht, führt Eisenerze bei Djebel-Hadid zwischen Orléansville und Ténés, bei Milianah südwestlich von Blidah und bei Soumah zwischen Algier und Blidah, wo sehr reiche Rotheisenerze auftreten <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Vergl. Essener Berg- u. Hüttenkalender 1861 bis 1865. — <sup>2)</sup> Etat actuel de l'Algérie 1862. p. 26. — <sup>3)</sup> Algérie, Catalogue spécial, Londres, Exp. univ. 1862.

Ueber das sonstige Vorkommen von Eisenerzen in Afrika ist weniger bekannt, als über die dort umgehenden Arten der Darstellung des Eisens und dies Wenige wird daher eine passendere Stelle bei den folgenden Beschreibungen der Eisenerzeugung in Madagaskar und dem Inneren von Afrika finden.

### b. A n a l y s e n.

1. Der Rotheisenstein von Aïn-Morkha<sup>1)</sup> bei Bona, welcher in Stücken inkelgrau, von lebhaftem Metallglanz und krystallinischer Textur ist, enthält nach Rivot (Doc. aus Percy-Petitg. 599):

Eisenoxyd . . . .	90,30 Proc.
Titaneisen . . . .	7,25 "
Quarz . . . . .	1,35 "

2. Ein Rotheisenstein vom Cap Falcon, welcher fast dicht, mit Glimmer vorkommt, etwas violettgraue Farbe und in einzelnen Theilchen Metallglanz besitzt, am Finger und an Papier schwach abfärbt (dieselbe Quelle), thält:

Eisenoxyd . . . .	81,65 Proc.
Titansäure . . . .	1,25 "
Manganoxyd . . . .	2,50 "
Wasser . . . . .	1,20 "
Gangart . . . . .	13,40 "

3. Ein Brauneisenstein von Meboudja, welcher dicht, in einzelnen Theilchen braun, in anderen fast schwarz ist, und stellenweise Harzglanz besitzt, ist nach Rivot (Doc. III, p. 450 aus Percy-Petitg. S. 602) folgendermassen zusammengesetzt:

Eisenoxyd . . . . .	57,25 Proc.
Manganoxyd . . . . .	3,50 "
Kalk . . . . .	10,00 "
Magnesia . . . . .	2,00 "
Thonerde . . . . .	1,60 "
Thon . . . . .	4,00 "
Wasser und Kohlensäure	21,00 "

---

<sup>1)</sup> Nach Algierschen Quellen nicht Mokta, wie im Percy-Petitgand.

## XII. A m e r i k a.

### I. Die Vereinigten Staaten von Nord-Amerika.

#### a. Vorkommen.

Die Vereinigten Staaten von Nord-Amerika sind mit Eisenerzen und Kohlen reich gesegnet. Die Eisenerze kommen im Allgemeinen in vier verschiedenen Arten vor, nämlich erstens als Sphärosiderite in den Steinkohlenmulden, besonders in den Appalachischen und denjenigen von Illinois, Ohio und Michigan, zweitens als Braun- und Thoneisensteine in der Tertiärformation der nordöstlichen Staaten, in denen sich meist zugleich auch Raseneisenerze, also Erze jüngster Bildung finden, drittens als Lager und Gangzüge von Magnet- und Rotheisenerz in der an oder nahe der Ostküste hinziehenden Zone krystallinischer Schiefer, viertens als Rotheisensteine in den azoischen Gesteinen, südlich des Lake Superior <sup>1)</sup>.

Wir beginnen in der Beschreibung von Nordosten mit dem Staate:

#### 1. Maine.

Die Erze kommen auf Gängen und Stöcken in den metamorphisch-paläozoischen Gesteinen, theils auch als Raseneisenerze vor. Das wichtigste Vorkommen ist ein manganhaltiger Rotheisensteingang im Kalkstein von mehr als 30 Fuss Mächtigkeit am Aroostock <sup>2)</sup>. Magneteisenerzlagerstätten an der Küste sind von untergeordneter Bedeutung.

#### 2. New-Hampshire.

Magneteisenstein auf einem 3 bis 4 Fuss mächtigem Gange kommt bei Franconia und ähnlich bei Bartlett vor. Er ist sehr rein, enthält nur 2 bis 3 Proc. Kieselsäure und etwas Titansäure. Eisenglanz kommt mit Quarz, aber dennoch von 50 bis 60 Proc. Eisengehalt in Piermont bei Haverhill vor. Raseneisenerz findet sich in den Niederungen reichlich.

#### 3. Vermont.

Ausser Raseneisenerzen, welche sich in den Niederungen finden, treten Brauneisensteine in unregelmässigen Lagern, die der Tertiärformation angehören, an der Westseite der Green Mountains auf.

#### 4. Massachusetts.

Auch hier finden sich im westlichen Theile der Provinz sowohl Raseneisenerze als Brauneisensteine der Tertiärformation, ferner aber auch Magneteisenerze auf Gängen in den krystallinischen Schiefen.

#### 5. Connecticut.

Connecticut besitzt in seiner an die vorige Provinz anstossenden nordwestlichen Ecke dieselben Tertiärerze in dem krystallinischen Schiefer, bei Roxburg dagegen einen mächtigen Spatheisensteingang. Die

<sup>1)</sup> Whitney, *Metallic wealth*, vergl. auch Lesley. *Iron manufacturers Guide*.  
Neu-Braunschweig.

wichtigsten Lager der ersten Art Erze sind bei Kent und Salisbury und zeichnen sich durch vorzüglichen fasrigen und dichten Brauneisenstein aus.

#### 6. New-York.

Die Erze dieses Staates sind wie die ihn bildenden Formationen sehr mannigfaltig.

Im Osten finden sich Brauneisensteinflötze von ähnlicher Beschaffenheit wie in Massachusetts und Connecticut, welche besonders bei Monroe ausgebeutet werden.

Die grosse Zone krystallinischer Schiefer im nordöstlichen Theile zwischen Lake Champlain und Lake Ontario, besonders in den Grafschaften Essex und Clinton, ist reich an Eisenglanz und Magneteisenerz. Meist sind es lagerartige Gänge im Gneiss.

Rotheisensteine erdiger Beschaffenheit finden sich als Lager in der devonischen Formation im Westen.

#### 7. New-Jersey.

Auch hier liegen die wichtigsten Erze im Gneiss und Hornblendeschiefer und kommen als Magneteisensteine auf Lagergängen vor, besonders ausgebildet in Morris-County bei Succasunny, wo sie ein vorzügliches Material liefern. Zwischen Stirling und Franklin über Sparta zieht ein Lager, in welchem das Erz in die eigenthümliche Varietät des Franklinits übergeht.

#### 8. Pennsylvania.

In diesem anthracitreichen Lande finden sich die Erze in drei Arten: nämlich als Magneteisenstein, Brauneisenstein und Thoneisenstein.

Die Magneteisenerze kommen nur im südöstlichen Theile in den krystallinischen Schiefeln und mit Grünsteingängen zusammen vor.

Die Thoneisensteine sind reichlich in dem Kohlengebirge vorhanden, wo sie zum Theil unerschöpfliche Lager bilden.

Die Brauneisenerze sind in allen Formationen zerstreut zu finden.

Die ersten und letzten versorgen hauptsächlich die Eisenwerke im Osten, die zweiten die im Westen des Landes.

#### 9. Maryland.

Thoneisenstein tritt hier sowohl in der Tertiär- (Braunkohlen-) Formation als in der Steinkohlenformation auf, während der das Land durchziehende Streifen krystallinischer Schiefer einzelne Magneteisenerz- und Eisenglanz-Lagerstätten führt.

#### 10. Virginia.

Virginien umfasst einerseits einen grossen Theil der Appalachischen Steinkohlenmulde, welche hier zahlreiche Sphärosideritflötze enthält, andererseits im Osten die krystallinischen Gesteine, welche an Magnet- und Eisenglanz-Lagerstätten, die durch die Nachbarschaft der Kohlenmulde von Richmond besonderen Werth erhalten, reich sind.

## 11. North-Carolina.

Obwohl die krystallinische Schieferzone auch hier Magnet- und andere Eisensteine enthält, sind diese doch von geringer Bedeutung.

## 12. South-Carolina.

Die krystallinischen Schiefer umschliessen Magneteisensteinlager von oft bedeutender Mächtigkeit, welche in einer Talkschieferzone auftreten und Eisenglanzlager, welche in einer Glimmerschieferzone erscheinen und einem höheren Niveau angehören, übrigens aber nach der Tiefe zu schwefelkiesreich werden; auch Brauneisenerze sind vorhanden.

## 13. Alabama.

Brauneisenstein und Eisenglanz kommen im nördlichen Theile des Staates in silurischen Schichten reichlich vor.

## 14. Tennessee.

Tennessee umfasst einen Theil des grossen Appalachischen Kohlenfeldes und nimmt Theil an dessen Sphärosideritreichthum.

## 15. Kentucky.

Kentucky hat östlich Theil am Appalachischen Kohlenfelde und westlich an der Illinois-Kohlenmulde, welche beide zahlreiche, oft sehr mächtige Sphärosideritflötze führen.

## 16. Ohio.

Auch Ohio umfasst einen Theil des Appalachischen Kohlenbassins und damit auch seines Eisenreichthums.

## 17. Michigan.

Während der zwischen Huron- und Michigan-See gelegene Theil des Staates ein besonderes sphärosideritführendes Kohlenfeld umfasst, wird der zwischen Obere- und Michigan-See gelegene Theil durch azoische Schiefer gebildet, welche reich an vorzüglichen Erzen sind. Dieselben ziehen sich in einer Schieferzone aus geringer Entfernung vom Lake Superior bis in den benachbarten Staat Wisconsin und bestehen wesentlich aus Rotheisenerz oder Eisenglanz, welcher zwar oft Kieselsäure beigemengt enthält, oft aber fast chemisch rein zu nennen ist. Zuweilen tritt Magneteisenstein auf.

## 18. Indiana und Illinois.

Das Kohlengebiet dieser Länder birgt zahlreiche Flötze von Sphärosiderit.

## 19. Missouri.

Die azoischen Schiefer Missouris enthalten colossale Schätze von Roth- und Brauneisenstein, unter denen die Vorkommnisse des Iron-Mountain und Pilot-Knob die berühmtesten sind.

Der etwa 200 Fuss hohe Eisenberg (Iron-Mountain) besteht aus Feldspathoporphyr und Eisenerz, welches letztere indessen meist in losen Blöcken



in einer Schicht von mindestens 15 Fuss Stärke vorkommt. Der Pilot-Knob ist weit höher (circa 650 Fuss über der Ebene) und enthält verschieden geschichtete Gesteine, unter welchen das Eisenerz mit Quarzfels abwechselt. Das Erz ist oft fast reiner Eisenglanz und Eisenrahm. In der Nähe, so am Shepherdsberge, findet sich übrigens auch Magneteisenerz.

Im Kohlengebirge von Missouri ist Eisenstein nur wenig vertreten.

#### 20. Jowa.

Die Kohlenformation dieses Staates enthält nur Sphärosideritlager von ganz geringer Mächtigkeit.

#### 21. Wisconsin.

Die Erze von Michigan setzen, wie unter diesem Staate bereits bemerkt, hierhin fort und erreichen ihre grösste Entwicklung in der Eisenkette (Iron-Ridge) in der Grafschaft Dodge, wo der Rotheisenstein oolithische Structur angenommen hat.

#### 22. Californien.

Californien enthält wenig bis jetzt als wichtig erscheinende Eisenerz-lagerstätten.

### II. C a n a d a.

Canada<sup>1)</sup> ist besonders reich an Magneteisenerz- und Eisenglanz-Lagerstätten, welche sich in der grossen Gneisszone (Laurentian Series) zwischen Huron-See und Labrador vertheilt finden und sich den im Staat New-York beschriebenen der krystallinischen Schiefer anschliessen. Die Erze bilden mächtige Lager, parallel den Schichten, von z. B. 100 Fuss Mächtigkeit bei Marmora, von 25 Fuss in Madoc, von 60 Fuss an Meyer's See in Süd-Sherbrooke, von 90 Fuss bei Hull und gar von 200 Fuss bei Newborough in Süd-Crosby; Magneteisenerz herrscht meist vor. Rotheisenerze treten bei Mac-Nab, Sutton, St. Armand und Brome in Lagern von 5 bis 30 Fuss Mächtigkeit und aushaltendem Streichen auf. Das Erz ist mit Quarz und Chlorit gemischt.

Raseneisenerze erstrecken sich vom St. Lorenz-Strom nördlich in einzelnen bedeutenden Ablagerungen bis zum Fuss der Laurentide-Hügel zwischen St. Anne und Portneuf und sind besonders am St. Maurice- und Bastican-Flusse entwickelt; ebenso ziehen sie sich längs des Ottawa-Flusses, an dessen Zusammenfluss mit dem Lorenz-Strom sich ein 4 bis 8 Fuss mächtiges Lager findet.

### III. New-Brunswick.

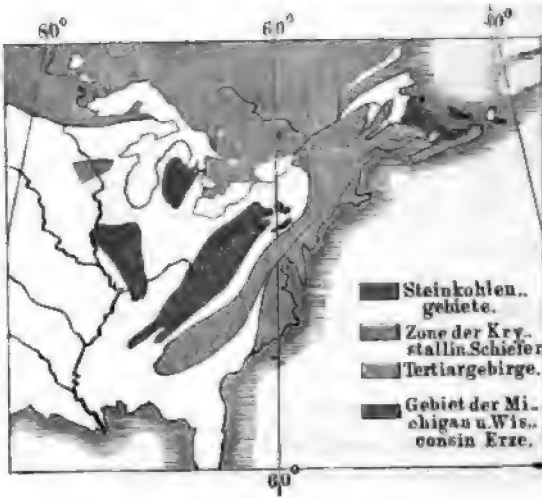
Rotheisenerze kommen im Kalkstein gangförmig als Fortsetzung der Vorkommnisse vom Staate Maine vor und Sphärosiderite in dem Steinkohlengebirge dieses Landes.

<sup>1)</sup> Descriptive Catalogue of a Collection of the economic minerals, London 1862.

## IV. Nova-Scotia.

Rotheisenerze, sowohl dicht als wie in Form von Eisenglanz und Eisenglimmer, Brauneisensteine und Magneteisenerz birgt hier die kry-

Fig. 6.



stallinische Schieferzone (Laurentian Series), während die Steinkohlenformation eisenarm zu sein scheint.

Die nebenstehende Karte (Fig. 6) giebt einen Ueberblick über die allgemeine Vertheilung der erzführenden Gebiete in Nordamerika.

## V. Das übrige Amerika.

Ueber die Eisenerzlagerstätten des übrigen Amerikas ist wenig bekannt, da die Länder desselben fast gar kein Eisen produciren. Mexiko scheint reich an Eisen in seinen Bergbaudistricten zu sein, so besonders in den Provinzen Valladolid, Zacatecas und Guadalupe. Der Cerro del Mercado bei Durango besteht fast ganz aus Magneteisenerz, gemengt mit etwas Eisenglanz, Brauneisenerz, Thoneisenstein, Quarz und Kalkspath<sup>1)</sup>. Brasilien besitzt reiche Lagerstätten von Magneteisenstein und Eisenglanz in der Capitanie St. Paulo<sup>2)</sup> und Eisenglimmerschiefer, d. h. Eisenglimmer mit Quarz bildet häufig Lager zwischen Itakolumit und Chloritschiefer<sup>3)</sup>, während Itabirite, ein Gemenge von Eisenglanz, Eisenglimmer, Magneteisenerz und Quarz, zuweilen mit etwas Chlorit, Talk, Strahlstein und selbst gediegenem Gold theils geschichtet vorkommt, theils massige Felsen am Pic von Itabira in der Sierra da Piedad und an anderen Orten Brasiliens bildet. Ebendaselbst treten auch die Canga genannten Gesteine auf, Breccien von Magneteisenerz, Eisenglanz, Eisenglimmer und Brauneisenerz, die durch ein Cäment aus denselben Materialien verbunden sind<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Cotta, Erzlag. I, 45. — <sup>2)</sup> Karsten, Eisenh. I, 160. — <sup>3)</sup> Cotta, '5. — <sup>4)</sup> Loc. cit.

## b. Analysen.

Tabelle I. Magneteisenstein.

	1.	2.	3.	4.	5.
Eisenoxydul . . . . .	27,00	26,30	—	—	40,97
Eisenoxyd . . . . .	71,50	57,00	—	—	46,69
Eisenoxyduloxyd . . . . .	—	—	88,92	85,50	—
Manganoxyd . . . . .	—	0,75	—	—	—
Kieselsäure . . . . .	1,50 <sup>1</sup>	13,10	10,60	12,60	7,28
Titansäure . . . . .	—	1,25	—	—	—
Schwefel . . . . .	—	1,20	—	—	—
Phosphorsaurer Kalk . . . . .	—	0,40	—	—	—
Wasser . . . . .	—	—	0,20	1,25	—
Thonerde . . . . .	—	—	Spur	Spur	5,45

<sup>1</sup> Quarz.

1. Von Clinton in New-York (Black-vein), nach Beck (Iron manufacturers Guide S. 393).

2. Von Theall vein bei Brewster's Station in New-York, nach Deck (Iron manuf. S. 405); sein specif. Gewicht = 5,078, er ist stark magnetisch, zuweilen polar, grünlich schwarz von Farbe, krystallinischer Structur.

3. und 4. Magneteisenerz von Trine, südöstlich von Mitztown (Berk-county) in Pennsylvanien, nach Rogers (Iron manuf. S. 437).

5. Vom Iron Mountain in Missouri, nach Kayser (Iron manuf. S. 474).

1. bis 5. gehören sämmtlich Lagern oder Gängen der krystallinischen Schiefer an.

Tabelle II. Franklinit.

	1.	2. <sup>1</sup>	3. <sup>1</sup>	4.	5.	6.
Eisenoxyd . . . . .	66	66,50	69,67	66,22	64,51	27,64
Eisenoxydul . . . . .	—	—	—	—	—	32,64
Manganoxyd . . . . .	16	15,08	18,40	12,08	13,51	13,47
Zinkoxyd . . . . .	17	17,57	10,93	21,70	25,30	26,25

<sup>1</sup> Nach Abzug von ein wenig Kieselsäure und Thonerde.

Der Franklinit von Walkill in New-Jersey nach Nuttall (Iron manuf. S. 420) kommt auf einem 30 bis 40 Fuss mächtigen Lager vor. Dasselbe ist das östlichste von mehreren Magneteisenerzlageru des Walkill-Berges. Das Erz ist vielfach untersucht und Rammelsberg (Mineralchem. S. 169) giebt die mitgetheilten Resultate: 1. ist von Berthier analysirt, 2. von Thomson, 3. von Abich, 4. von Dickerson und ist ein Mittel aus zwei Analysen, 5. von Rammelsberg und ist ein Mittel aus fünf Analysen, in denen allen Eisenoxyd, in viereu Manganoxyd, in zweien Zinkoxyd bestimmt wurde (vergl. S. 271). Aus dem Ueberschuss, den Rammelsberg's Analysen ergaben, konnte geschlossen werden, dass die richtige Zusammensetzung des Franklinit der oben angegebenen entspreche. Die den Franklinit begleitenden Mineralien sind: Rothzinkerz, Quarz, Kalkspath, Granat und Pyroxen.

Tabelle III. I

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Eisenoxyd . . . . .	98,00	97,00	67,99	67,50	84,85	—
Eisen (metallisches) . . . . .	—	—	—	—	—	67,0
Sauerstoff . . . . .	—	—	—	—	—	26,0
Manganoxyd . . . . .	—	—	Spur	3,65	—	—
Kieselsäure . . . . .	2,33	2,83 <sup>1</sup>	8,04	26,75	10,41	—
Thonerde . . . . .	—	—	1,78	—	5,64	1,5
Kalk . . . . .	—	—	—	—	—	1,0
Kohlensaurer Kalk . . . . .	—	—	8,14	—	—	—
Kohlensaure Magnesia . . . . .	—	—	3,74	—	—	—
Wasser . . . . .	—	—	—	1,50	—	—
Gangart . . . . .	—	—	—	—	—	4,5

<sup>1</sup> Und u

1. und 2. Von Clinton in New-York, nach Beck (Iron manuf. G. S. 393), Light-blue-vein, 2. von Grayish-vein.

3. Von Andover bei Oxford in New-Yersey (Iron manuf. S. 427).

4. Von Wisconsin, nach Jackson (Iron manuf. S. 476).

5. Von Pilot-Knob in Missouri, nach Kayser (Iron manuf. S. 474).

1. bis 5. gehören sämtlich Gängen und Lagern der krystallinischen Schiefer

in.

	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.
.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0	59,0	58,0	58,0	51,5	50,0	49,0	40,0	38,5	33,5
0	25,0	24,0	24,5	22,0	21,0	21,0	17,3	16,2	14,5
.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0	1,5	2,0	3,5	2,5	6,5	2,5	2,5	1,5	1,5
2	2,0	0,8	2,5	0,5	0,5	1,0	0,8	1,0	2,5
.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
.	1,1	—	—	—	—	—	—	—	4,6
5	11,0	15,0	11,0	23,0	21,5	26,0	38,5	43,0	43,0

. Erz aus Michigan, unweit des Lake Superior (Marquette-Lager), Gangmenge von Quarz und einem Silicate von Eisen, Thonerde und Kalk; zu sich Uebergänge zu Magnet- und Brauneisenerz. Es finden sich keine Schwefel, Phosphor und Arsenik. — Nach Rivot (Iron manuf. S. 481). — Erde Aufgeführte ist zum Theil Thon.

Tabelle III. Rotheisen

	19.	20.	21.	22.	23.	24.	25.	26.	27.	28.
Eisenoxyd . . . . .	68,00	70,63	30,34	61,30	85,10	76,45	37,64	70,0	30,33	61,30
Eisen (metallisches) . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sauerstoff . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Manganoxyd . . . . .	—	—	Spur	—	—	1,50	—	Spur	—	—
Kieselsäure . . . . .	13,30	23,77	2,64	2,80	7,10	14,40	59,0	24,24	67,0	61,30
Thonerde . . . . .	6,60	0,57	—	Spur	5,0	1,25	Spur	Spur	1,20	—
Kalk . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kohlensaurer Kalk . . . . .	—	2,46	62,43	33,17	Spur	—	—	—	—	—
Kohlensaure Magnesia . . . . .	—	—	2,79	—	—	—	—	—	—	—
Wasser . . . . .	11,70	2,57	1,80	2,20	2,10	5,70	3,20	5,40	1,42	—
Gangart . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

<sup>1</sup> Sammt unlöslichen Bestandtheilen.<sup>2</sup> Zum Theil als kohlensaures Eisen.

19. bis 36. Erzlager mit Fossilien (Fossil-ore) aus dem Obersilur (Surgents von Pennsylvania, nach Rogers (Iron manu. S. 622). Fast alle Varietäten bilden oder weniger Uebergänge zum Brauneisenstein.

19. Von Smith's Gap, Kittatinny-Mt. Dunkelbraun gelockt, grobkörnig, digen Aussehens, in Glaskopf eingelagert.

20. Von Danville, Columbia county. Ziegelfroth, etwas fossilienhaltig; wie rother Sandstein aus (Hard ore).

21. Von Danville. Dunkel purpurbraun, schiefrig, blättrig; enthält Fossilien.

22. Von Bloomsburg. Aehnlich 21.

23. Von Bloomsburg. Dunkel rothbraun, weich, giebt rothes Pulver, voll Fossilien.

24. Von Landisburg. Matt braun, schiefrig, blättrig, sehr fossilienreich.

25. Von Turtle Creek. Roth, dicht, grobkörnig, kieselig; gleicht dem „Hard ore“ von Danville (Nr. 20).

26. Von Mifflin. Nussbraun, grob, schiefrig, körnig, glimmerig, fossilienreich.

27. Von Little Cove. Dunkel roth und braun, körnig und sandig; sieht wie rother Sandstein aus (Hard-ore).

28. Ebendaher. Rothbraun, blättrig, porös, fossilienreich.

Fortsetzung).

0.	31.	32.	33.	34.	35.	36.	37.	38.	39.	40.	41.
76	44,07	46,50 <sup>2</sup>	78,05	55,2	43,55 <sup>3</sup>	57,0	60,00	68,40	51,25	61,50	97,54
-	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
-	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ur	Spur	—	0,68	0,5	0,50	0,60	Spur	—	Spur	—	—
14	52,33	16,30	13,85	8,8	3,0	7,50	32,10 <sup>1</sup>	25,60 <sup>1</sup>	36,50 <sup>1</sup>	31,44 <sup>1</sup>	3,12 <sup>1</sup>
16	1,39	4,80	4,50	1,0	0,50	1,40	2,50	3,60	5,96	1,25	5,20
35 <sup>4</sup>	0,49	—	Spur	—	—	—	—	—	—	—	—
-	—	31,10	—	31,4	46,76	32,10	0,40	Spur	2,00	Spur	—
-	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Spur	—
32	2,62	1,0	3,0	2,5	1,50	2,0	3,50	2,00	4,00	0,18	—
-	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

3,56 Proc. kohlenstoffsaures Eisenoxydul.

<sup>4</sup> Ausserdem 2,11 unbestimmte Stoffe.

Von Dickey's Mt. Dunkelbraun, grob, erdig.

Von Matilda Furnace. Rothbraun, Pulver roth, porös, fossilienreich.

Ebendaber. Braun, Eisenkörner durch Sand verkittet.

Von Lick-Hill, Woodcock-Valley. Hellroth, sehr fossilienreich; der kohlenstoffhaltige Kalk der Fossilien ist sichtbar.

Von Hopewell-Furnace-Mine. Braun, Pulver rothbraun, weich, spröde, enthält zuweilen mit Eisenglimmer.

Ebendaber. Röthlichgrau, Pulver hellbraun, glimmerig, fossilienreich.

und 36. Von Barre Forge. Röthlichgrau, fossilienreich.

Nr. 19 bis 36 sind unter Kieselsäure die sämmtlichen in Säuren unlöslichen Bestandtheile einbegriffen.

Nr. 41. sind Rotheisensteine, zersetzte Spatheisensteine, aus dem Kohlenfeld von Central-Pennsylvania (Huntingdon county) (Iron manuf. S. 661) und zwar:

Von Hopewell-Furnace. Roth und braun, nierenförmig.

Von Farrandville. Purpurroth, dicht, nierenförmig, versteckt krystallinisch.

Von Hill, Indiana County. Zimmtbraun, nierenförmig.

Von Chestnut-Ridge. Purpurbraun und grünlich, jaspisartig.

Von Hare's Valley. Purpurroth, dicht, glimmerig, weich.

Tabelle IV. Braun

	1.	2.	3.	4.
Eisenoxyd . . . . .	86,32	43,00	71,30	76,5
Manganoxyd . . . . .	—	17,05	12,93	2,25
Wasser . . . . .	10,80	12,05	12,50	13,6
Kieselsäure . . . . .	2,88	19,05	3,00	—
Thonerde . . . . .	—	4,01	Spur	—
Magnesia . . . . .	—	—	—	—
Kalk . . . . .	—	—	—	—
Zink . . . . .	—	4,02	—	—
Erdige Bestandtheile . . . . .	—	—	—	8,1
Organische Substanz . . . . .	—	—	—	—

1 Unlöslich

1. Dichter Brauneisenstein in Schwefelkiesform (Göthit) von Maryland, v. Kobell (Rammelsb. Mineralchem. S. 148).

2. Von Woodstock county in New-Brunswick. Deutlich geschichtet, rothbraun, häufig faserig, nach Jackson (Iron manuf. S. 535). Untersilur.

3. Schwarzes Erz von Wallingford in Vermont.

4. Erz von Tennessee, Mittel aus fünf Analysen von Dr. Troost (Iron manuf. S. 605). Kohlenkalkformation.



ein.

	6.	7.	8.	9.	10.	11.
	88,09	84,00	66,10	68,90	76,35	67,78
	—	Spur	—	—	—	—
	11,00	13,50	12,54	14,03	12,75	8,70
	Spur	2,30	—	—	—	—
	—	Spur	0,66	2,37	0,23	Spur
	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—
	—	—	20,53 <sup>1</sup>	14,00 <sup>1</sup>	9,30 <sup>1</sup>	18,54 <sup>1</sup>
	—	—	—	—	—	5,00

L.

olithisches Erz von Wisconsin (Dodge county), nach Jackson (Iron ma-  
12).

d 7. Zersetzte Sphärosiderite von Central-Pennsylvania (Iron manuf.  
und zwar

on Savages's Mine (Trough-Creek); rothbraun, dicht, jaspisartig.

on Hopewell-Furnace, matt chokoladenbraun, dicht.

11. Raseneisenerze von New-Jersey (Iron manuf. S. 739).

Tabelle V. Spatheisenerze

	1.	2.	3.	4.	
Kohlensaures Eisenoxydul . . . . .	65,00	68,00	29,84	82,20	6
Eisenoxydul . . . . .	—	—	—	—	
Eisenoxyd . . . . .	—	—	—	6,50	
Manganoxyd . . . . .	—	—	Spur	—	
Kohlensaurer Kalk . . . . .	0,72	0,60	—	—	
Kalk . . . . .	—	—	—	—	
Kohlensaure Magnesia . . . . .	—	—	—	—	
Magnesia . . . . .	—	—	—	—	
Thonerde . . . . .	1,00	0,80	0,50	1,00	1
Kohlensäure . . . . .	—	—	—	—	
Wasser . . . . .	4,28	1,50	2,56	3,40	2
Kieselsäure u. unlösl. Bestandtheile	28,80	28,70	66,80	6,65	3
Schwefel . . . . .	—	—	—	—	
Phosphorsäure . . . . .	—	—	—	—	
Organische Substanz . . . . .	—	—	—	—	
Natron . . . . .	—	—	—	—	
Kali . . . . .	—	—	—	—	

1. bis 8. Thoneisenerze aus der Kohlenkalkformation von Central-Pennsylvania (Huntingdon county), vergl. Nr. 6 und 7 der Brauneisenerze und 37 bis 44 der Rotheisenerze (Iron manuf. S. 661).

1. Von Ralston, aschgrau.
2. Von Astonville (Frozen Mine), röthlichgelb, sammtartig, klein-kristallinisch.
3. Von Johnson-Hill, Blossburg, hellgrau, röthlich.
4. Von Bennett's Branch, mattgrau, dicht.
5. Ebendaher, grau, dicht und gröber als 4.

## Thoneisenstein.

7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.
84,14	35,50	—	—	—	—	—	—	—
—	—	22,61	20,09	23,24	36,00	8,05	56,25	2,5
2,78	—	7,86	12,04	12,24	10,00	60,45	—	16,7
Spur	—	—	—	—	—	—	—	—
3,00	2,50	—	—	—	—	—	—	—
—	—	1,50	4,50	2,00	1,50	0,50	1,2	21,8
—	1,35	—	—	—	—	—	—	—
—	—	1,40	1,40	1,40	1,25	0,36	—	0,4
0,75	2,80	1,50	4,00	3,50	1,00	4,00	0,75	11,5
—	—	16,50	18,00	17,20	24,65	5,70	29,95	18,8
5,00	2,00	—	0,80	—	—	3,50	0,08	2,7
—	15,55	48,50	38,50	38,50	25,00	17,00	6,5	21,1
—	—	—	Spur	—	0,6	—	0,02	0,01
—	—	—	0,50	Spur	0,30	—	—	0,8
—	—	—	—	—	—	—	2,75	—
—	—	—	—	—	—	—	—	2,5
—	—	—	—	—	—	—	—	0,6

von Blairsville, gefleckt roth und grün, nierenförmig.

ad 8. Von Garey's Mine.

ad 13. Thoneisenstein aus der Kohlenkalkformation von Smethport  
al-Pennsylvania, nach Owen (Iron manuf. S. 669).

Ein dem Blackband ähnlicher Eisenstein von Elk county in Pennsyl-  
us dem Steinkohlengebirge, nach Owen (Iron manuf. S. 693).

phärosiderit aus dem Kohlenfelde von Kentucky, nach Owen (Iron  
711). Specif. Gewicht 2,8121 (Kalkerz).

## c. Production.

Aus der Roheisenproduction der Vereinigten Staaten und dem Gehalt der Eisenerze lässt sich die Eisenerzförderung auf etwa 50 Millionen Centner schätzen. Für die übrigen Länder fehlt selbst jedes Anhalten zu einer nur annähernden Schätzung.

## XIII. Australien.

In der Colonie Victoria kommen Eisenerze in fast allen Theilen vor. namentlich mächtige gangförmige Roth- und Brauneisensteine in den Bergwerksdistricten von Castlemaine und Sandhurst, während sich meteorisches Eisen besonders im Western-Port-District findet <sup>1)</sup>.

Eisenglanz, brauner Eisenoocker und rother Eisenrahm finden sich ersterer hauptsächlich in den Grampianbergen und letztere überall im Tertiärgebirge vertheilt. Seerze kommen im Connewarre-See, Sphärosiderite im Kohlengebirge vor.

In der Colonie New-South-Wales <sup>2)</sup> finden sich zwei hervorragende Eisenerzlagerstätten, die eine bei Mitlagong, wo ein eigenthümliches Mangan, Nickel und Rhodium haltendes Erz in einer compacten Masse (wahrscheinlich Magneteisen), auf einem Gange von 14 Fuss Mächtigkeit bricht, die andere bei Stroud, wo Magneteisenstein auf einem 2 bis 3 Fuss mächtigen Gange als dichte, harte, schwarze, sehr magnetische Masse vorkommt, vom specif. Gewicht = 4,16 und der folgenden Zusammensetzung:

Eisen . . . . .	55,5 Proc.
Sauerstoff . . . . .	21,0 "
Kieselsäure . . . . .	16,4 "
Thonerde und Kalk . . . . .	7,8 "

## Das Probiren der Eisenerze.

## 1. Der trockene Weg.

Bei dem Probiren der Eisenerze zur Ermittlung des Eisengehaltes auf trockenem Wege enthält der erzeugte Eisenkönig stets Kohlenstoff und oft auch Silicium, Phosphor, Schwefel und Mangan, je nach der Beschaffenheit des Erzes. Der Gesammtgehalt an diesen Substanzen schwankt durchschnittlich zwischen 3 und 5 Proc., übersteigt aber letztere Zahl auch

Colonie Victoria, ihr Fortschritt, ihre Hülfquellen etc. Melbourne 1861.  
 — <sup>2)</sup> Catalogue, London 1862.

Das erlangte Resultat giebt daher einen höheren Gehalt an, als ein nassen Wege erhaltenes, nähert sich aber mehr den beim Zersetzen im Grossen zu erwartenden Ergebnissen. Im Uebrigen giebt auch die Beschaffenheit des erhaltenen Roheisens und der Schlacke, wenn man mit ähnlichen Zuschlägen arbeitete, als man im Hohofen anzuwenden gedenkt, einen Schluss auf den wirklichen Bestand und aus diesem Grunde bietet diese Art des Probirens manche Vorzüge gegen den nassen Weg, obwohl sich besonders für den Ungeübten allerlei praktische Schwierigkeiten in den Weg stellen, welche bei letzterem nicht zu fürchten sind.

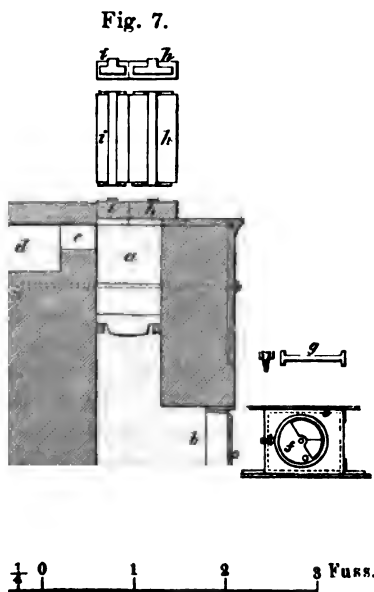
Man macht die Proben entweder in Tiegeln, die mit Kohle gefüttert oder in blossen Thontiegeln.

) In Tiegeln, welche mit Holzkohlenpulver gefüttert sind, wird das Eisenoxyd im Erz durch die Kohle oder das daraus bei einer hohen Temperatur nothwendiger Weise gebildete Kohlenoxydgas reducirt. Hat man Menge und Art des Zuschlages richtig abgemessen, so wird das Eisen maximalgehalt an Kohlenstoff enthalten und die Schlacke so gut wie rein sein.

) In Thontiegeln ohne Kohlenfutter muss die hinreichende Menge Kohlenstoff mit dem Erz gemischt werden; indessen enthalten die Schlacken meist eine geringe Menge Eisen und das Gewicht der Könige nähert sich mehr den auf nassem Wege erhaltenen Resultaten.

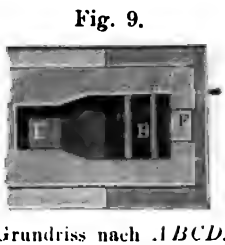
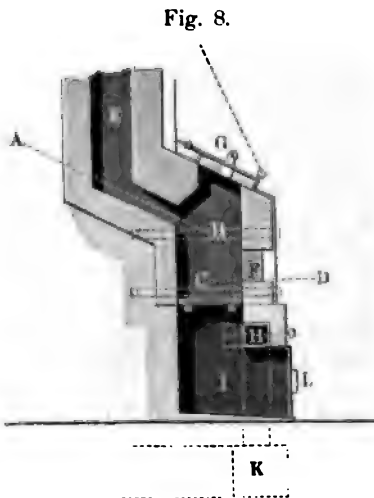
### Probiröfen und Geräthschaften.

**Windöfen.** Der im metallurgischen Laboratorium der Bergschule zu London zu Eisenproben benutzte Windofen hat die nachstehende Einrichtung (Fig. 7).



Es bedeutet *b* den Aschenfall mit dem Register *ef* zur Regulirung des Zuges, der Fuchs *c* steht mit einer 60 Fuss hohen Esse in Verbindung. Die Mündung des im Innern aus feuerfesten Steinen, aussen mit Eisenplatten versehenen Ofens ist mit einem Deckel von feuerfestem Stein aus zwei von einander unabhängigen Theilen *i* und *h* versehen. Es wird darin Anthracit als Brennmaterial benutzt, welcher zu Stücken von  $1\frac{1}{2}$  bis 3 Zoll Durchmesser zerkleinert ist und vom feinen Staub durch Sieben getrennt ist.

Die folgenden Figuren 8 und 9 zeigen den im metallurgischen Laboratorium der Bergakademie zu



Grundriss nach *ABCD*.

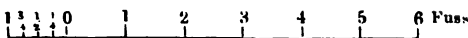
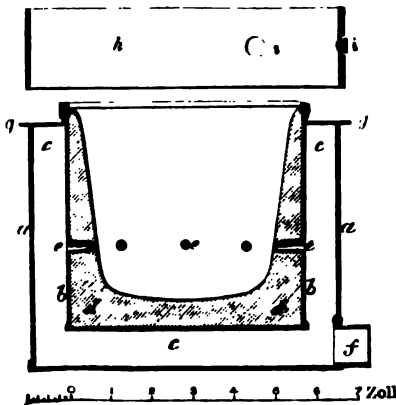


Fig. 10.



Berlin zu Eisenproben gewöhnlich angewendeten Windöfen, welcher mit Holzkohlen geheizt wird und eine vollständig ausreichende Hitze giebt. Es lassen sich darin bis sechzehn Eisenproben zu gleicher Zeit vornehmen. *C* ist der Rost, welcher durch den mit einem Regulierungsschieber versehenen Canal *KH* mit frischer Luft versorgt wird, *B* der Schacht, welcher die beiden Oeffnungen *F* und *G* besitzt. Durch *F* werden die Tiegel eingesetzt, durch *G* die Kohlen nachgeschüttet. Der Aschenfall *I* ist durch die eiserne Thür *L* gegen den Laboratoriumsraum abgeschlossen. Die Esse *E* hat circa 60 Fuss Höhe.

#### Sefström's Gebläseofen.

Dieser Ofen ist in Fig. 10 abgebildet. Er besteht aus zwei Eisenblechcylindern *bb* und *aa*, bei *f* tritt der Wind in den Zwischenraum zwischen beiden und durch die in dem feuerfesten Thonfutter *d* gelassenen acht Formen *e* in den eigentlichen Heizraum. Der Ring *h* kann auf die Platte *g* aufgesetzt werden, um Kohlen anzuheufen.

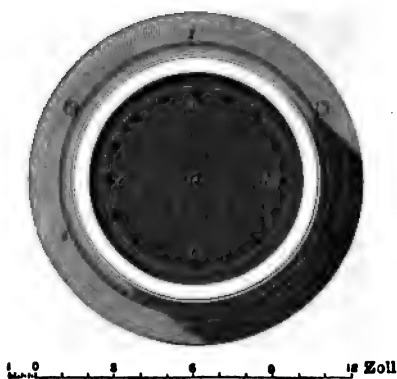
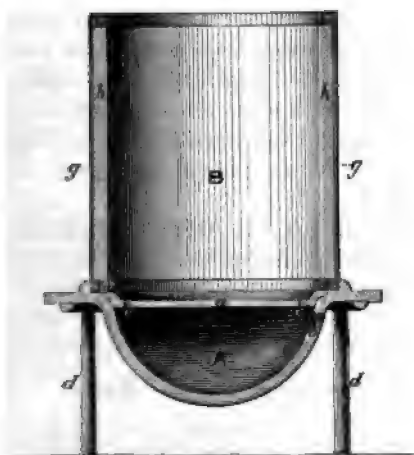
Der auf der Bergakademie zu Berlin zu diesem Zwecke benutzte hat folgende Dimensionen: Seine lichte Weite beträgt 9 Zoll, seine lichte Höhe 14 Zoll, er hat neun Formen von je  $\frac{5}{8}$  Zoll Durchmesser, deren Centrum  $5\frac{1}{2}$  Zoll über dem Boden liegt. Das Zuführungsrohr für den Wind hat  $1\frac{1}{4}$  Zoll Durchmesser.

Der Sefström'sche Ofen wird besonders in Schweden, wo er auch erfunden wurde, zum Eisenerzprobiren angewendet. Das Brennmaterial ist dort Holzkohle; aber harter Ofencok, Anthracit oder eine Mischung beider in Stücken von 1 Zoll Durchmesser lässt sich auch benutzen. Der Ofen reicht meist nur für vier Probirtiegel zu gleicher Zeit.

Auch Deville's Gebläseofen (Fig. 11 und 12) eignet sich für Eisenproben und hat den Vorzug vor dem Sefström'schen, dass sich Asche

Fig. 11.

Fig. 12.



und Schlacke vom Brennmaterial leichter entfernen lassen. Derselbe ruht auf den Füßen *d* und besteht aus einem mit feuerfestem Futter *h* und Eisenmantel *g* versehenen Ofen *B*, welcher seine Luftzuführung durch sechzehn kleine im Boden angebrachte Löcher *c* erhält. Der Wind geht zuerst in einen unter diesem Boden *a* angebrachten gusseisernen Kessel *A*, in welchen er durch die Oeffnung *b* eintritt. Uebrigens eignet sich jeder Ofen zum Probiren der Eisenerze, welcher eine hinlänglich hohe und stetig steigende Temperatur hervorbringt und eine sichere Stellung der Probirgefäße gestattet, was hauptsächlich durch das gleichmässige Niedergehen des Brennmaterials bedingt ist.

**Tiegel und deren Anfertigung.** Während eine Beschreibung der Anfertigung von Thontiegeln bereits ausführlich im ersten Bande dieses Werkes<sup>1)</sup> gegeben worden ist, soll hier nur speciell die Mischung des Materials für Eisenprobirtiegel und das Ausfüttern mit Kohle mitgetheilt werden. In London werden für die Thontiegelmasse 2 Maassteile ungebrannten und 1 Maassteil gebrannten Thons angewendet, und 2270 Gramm ungebrannten und 908 Gramm gebrannten Thons

<sup>1)</sup> Bd. I, S. 234 u. f.

Percy, Metallurgie. II.

(Grog) geben das Material für 6 $\frac{1}{2}$  Dutzend Tiegel mit 2 Dutzend Deckeln ab. Die Thonabfälle werden zur Darstellung von Deckeln benutzt.

Fig. 13.



Die zu Berlin verwendeten Tiegel werden fertig gebrannt durch die Firma Warmbrunn, Quilitz u. Co. daselbst bezogen. Ihre Dimensionen sind aus nebenstehender Figur 13 in halber natürlicher Grösse zu ersehen.

Zum Auskleiden der Tiegel bedient man sich in London einer Mischung von 4 Gewichtstheilen Holzkohlenpulver und 1 Gewichtstheil Syrup, und eine Mischung von etwa 400 Gramm Holzkohle und 100 Gramm Syrup reicht für 48 Tiegel aus. Diese Mischung wird nach Zuführung von etwas Wasser mit dem Pistill im Mörtel durchgearbeitet, bis sie frei von Klumpen ist und zusammenhängt, wenn man sie mit den Fingern ballt.

In Berlin wird die durch ein Haarsieb gesiebte Holzkohle mit gesaitem Gummiarabicum-Wasser von der Stärke, dass es zwischen die Fingerkuppen genommen diese leicht zusammenklebt, angerührt und durchgearbeitet, bis keine Klümpchen mehr vorhanden sind. Die Masse muss leicht ballen, aber an die Hand keine Feuchtigkeit abgeben.

In Schweden pflegt man das Holzkohlenpulver nur mit Wasser anzumachen.

Die auf die eine oder andere Weise hergestellte Masse wird in den Tiegel eingedrückt, so dass sie ihn ganz füllt, und dann der Hohlraum durch ein Bronze- oder Messingpistill, welches man zweckmässig mit Oel einschmiert, eingedrückt. Es kommt, um eine gute und glatte Innenfläche zu erhalten, darauf an, das Pistill senkrecht und mit sanfter Drehung einzudrücken, und ebenso herauszuziehen, ohne im entgegengesetzten Sinne zu drehen. Während das Pistill auf die richtige Grösse des Innenraumes bemessen sein muss, giebt der pfeifende Ton am Ende des Eindrückens das Kennzeichen für die richtige Zusammenpressung der Kohle.

Einen misslungenen Tiegel wolle man nicht zu repariren versuchen, sondern lieber die eingedrückte Kohlenmasse entfernen und durch frische ersetzen, da die ausgebesserten Stellen beim nachherigen Schmelzen gewöhnlich Anlass zum Eindringen der flüssigen Massen geben.

Die gefütterten Tiegel werden mit den Deckeln bedeckt und dann zum Trocknen in eine rothglühende Muffel oder an einen anderen Ort von dieser Temperatur gestellt. Hatte man die Masse mit Syrup angemacht, so muss vor dem Herausnehmen die Flamme, welche sich anfänglich am Rande zeigt, verschwunden sein. Ist der Tiegel abgekühlt, so untersucht man das Kohlenfutter; es muss fest, dicht, glatt und frei von Sprüngen sein.

Zuweilen wird die obere Oeffnung nach der Beschickung mit einem Kohlenpfropfen geschlossen, welcher leicht aus einem gewöhnlichen



Stück Holzkohle durch Säge und Feile hergestellt werden kann, aber meist genügt eine Decke von Holzkohlenpulver. Der Deckel muss eine Oeffnung zum Entweichen der Gase haben. Man lässt eine solche wohl an dem Rande des Deckels frei, besser ist es aber, den Deckel zu durchbohren, was mit einer Rattenschwanzfeile ohne Schwierigkeit geschehen kann, da die seitliche Oeffnung leicht zuschmilzt.

**Ofenklüfte.** Die Klüfte (Zangen), welche man beim Eisenerzprobiren braucht, sind nicht von den überhaupt beim Probiren im Windofen üblichen verschieden und wir beziehen uns daher auf die in Band I, S. 239 mitgetheilten Zeichnungen und Beschreibungen. Man sieht leicht ein, dass sich ein nach Art der Fig. 8 construirter Windofen hinsichtlich des Ein- und Ausbringens der Tiegel weit leichter und bequemer benutzen lässt als ein nach Art der Fig. 7 hergestellter.

### Zuschläge.

Während das in den Erzen enthaltene oxydirte Eisen reducirt wird, bedürfen die in demselben enthaltenen Erdarten gewisser Zuschläge zu ihrer Verschlackung. Diese sind nach der Art der Gangart des Erzes entweder saurer oder basischer Natur.

**Kieselsäure.** Kieselsäure wird nur bei den daran Mangel habenden Erzen zugeschlagen, was im Verhältniss selten genug vorkommt. Man wendet Quarz oder Bergkrystall an, den man rothglühend in Wasser wirft und dann pulvert, und zieht ihn seiner Reinheit wegen den folgenden beiden Materialien vor, aber weisser Sand, wie er zur Glasfabrikation benutzt wird, oder gemahlene Feuersteine, auch gestossener Sandstein erfüllen für die meisten Fälle hinlänglich ihren Zweck.

**Glas.** Spiegel-, Kron- oder Fensterglas, welches rothglühend in Wasser geworfen und nachher gepulvert worden ist, wird oft angewendet; es enthält 60 bis 70 Proc. Kieselsäure und bildet vermöge seiner Schmelzbarkeit ein gutes Ersatzmittel für Kieselsäure oder kieselsaure Thonerde. Eine zu London benutzte Spiegelglassorte zeigte einen Gehalt von 60,69 Proc. Kieselsäure und ausserdem Kalk, Kali u. s. w. Grünes Flaschenglas enthält Eisenoxyd, Flintglas, Bleioxyd und aus diesem Grunde sind beide verwerflich.

**Porzellanthon.** Derselbe ist ein wasserhaltiges Thonerdesilicat und bildet einen reinen und sehr nützlichen Zuschlag, da er so gut wie frei von Eisenoxyd ist. Ein cornischer zu London gebrauchter Thon enthielt 46,28 Proc. Kieselsäure, 41,13 Proc. Thonerde, 12,64 Proc. Wasser. Man wendet ihn zuweilen roh, d. h. mit dem Hydratwasser zum Theil gebrannt an. Zum letzteren Zwecke muss man ihn pulvern und dann erst zur Rothgluth erhitzen, denn sonst erhält man harte Klumpen. 100 Theile des

genannten Thons enthielten nach dem Glühen 53 Proc. Kieselsäure und 47 Proc. Thonerde<sup>1)</sup>).

**Schieferthon.** Derselbe ist ein Thonerdesilicat, und da er zuweilen als Zuschlag im Hohofen benutzt wird, verwendet man ihn auch zweckmässig zu den entsprechenden Proben. Er bildet besonders mit Kalk gemischt ein ausgezeichnetes Flussmittel, enthält aber 2 bis 5 Proc. Eisenoxyd, was nicht zu übersehen ist. Uebrigens muss er frei von Schwefelkies sein. Die folgende Analyse rührt von E. Riley:

Kieselsäure . . . . .	59,23
Thonerde . . . . .	22,01
Eisenoxyd (?) . . . . .	5,33
Kalk und Magnesia . . . .	2,00
Kali . . . . .	2,40
Wasser . . . . .	9,00
	<hr/>
	99,97.

**Feuerfester Thon.** Derselbe ist ein wasserhaltiges Thonerdesilicat<sup>2)</sup>. Er bildet gemischt mit Kalk ein gutes Flussmittel und lässt sich an Stelle von Schieferthon benutzen. Oft enthält er 1 bis 7 Proc. Eisenoxyd, und dies ist zu berücksichtigen.

**Hohofenschlacke.** Sie besteht im Wesentlichen aus Thonerde- und Kalksilicat. Man thut gut, die weissen, grauen und fast farblosen gläsernen Varietäten zu wählen. Als Pulver giebt sie ein nützliches Flussmittel für Erze, welche wenig Gangart, oder solche, welche Kieselsäure enthalten.

**Boraxglas.** Dasselbe ist zu leicht schmelzbar für Eisenproben, und verbindet sich mit Eisenoxyd bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur, ehe noch die Reduction eintritt. Dennoch wird es nicht selten angewendet; wenn man es an Stelle von Glas, Schieferthon u. s. w. benutzt, so sollte man wenigstens stets den Kalkzuschlag erhöhen, um die Schmelzbarkeit zu vermindern.

**Kalk.** Man benutzt am besten gebrannten und gepulverten ungelöschten Kalk; indessen sind auch Kalkstein, Kreide, Marmor oder irgend welche andere Varietäten von kohlenisaurem Kalk gute Ersatzmittel. Da der Kalk oft phosphorsaure Salze und Schwefelmetalle enthält, so thut man zuweilen gut, Dolomit statt seiner zu verwenden, aber man hat dann eine höhere Temperatur anzuwenden, um eine hinlänglich flüssige Schlacke zu erhalten. Kohlensaurer Kalk enthält 56 Proc. Kalk und 44 Proc. Kohlensäure. 100 Theile Kalk entsprechen 178 $\frac{1}{2}$  Theilen kohlenisauren Kalkes.

**Flussspath** oder Fluorcalcium muss mit Vorsicht benutzt werden. Man hat wo möglich weisse Varietäten auszusuchen, welche frei von metallhaltenden Mineralien sind. Er ist im Uebrigen ein sehr nützliches

<sup>1)</sup> Vergl. Bd. I, S. 215 u. f. — <sup>2)</sup> Loc. cit.

Flussmittel und bildet schmelzbare Verbindungen mit Kieselsäure und Silicaten. Man kann ihn entweder an Stelle von Kalk oder in Mischung mit diesem benutzen, oder als Ersatz für Thon. Er enthält 51,28 Proc. Calcium, 48,72 Proc. Fluor; 100 Theile Flussspath sind 72 Theilen Kalk äquivalent.

### Das Probenehmen.

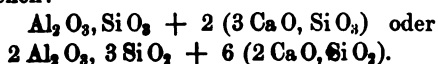
Man wählt zur Probe mehrere Pfund Eisenerz aus der Halde oder der Lagerstätte an verschiedenen Stellen, so dass man einen angemessenen Durchschnitt des Vorkommens erhält. Die Stücke werden zerkleinert, gut gemengt und auf einen flachen Boden kreisförmig ausgebreitet. Hiervon wird der vierte Theil und zwar in Gestalt von zwei sich diametral gegenüberliegenden Octanten des Kreises genommen, gröblich gestossen, wiederum ausgebreitet und so bei immer fortschreitender Zerkleinerung fortgefahren, bis der Rest von einigen Grammen durch ein Sieb mit 40 bis 60, auch wohl 80 Maschen auf den Längenzoll geht.

Während die anfänglichen Zerkleinerungsoperationen auf gusseisernen Platten und mit eisernen Stampfen oder Hämmern geschehen können, ist es zweckmässig, die zuletzt erhaltenen Mengen in Porzellanmörsern zu behandeln, da dann bei Anwendung eiserner Mörser das abgeriebene Material schon Einfluss auf die Ermittlung des Eisengehaltes haben würde. Hat man es mit Erzen, welche in ihrer ganzen Masse sehr gleichmässig sind, zu thun, wie dies oft bei Thoneisensteinen der Fall ist, so genügt es auch, ein ausgeschlagenes Stück sofort zu pulvern und von diesem Pulver das Probemehl zu entnehmen. Meist trocknet man das Erz bei 110° oder 120° C., um das hygroskopische Wasser zu vertreiben, da der Gehalt an diesem nach den verschiedenen Witterungsverhältnissen sehr wechselt und daher besser für sich ermittelt wird. Dies gilt besonders für milde Brauneisenerze. Zur Probe wendet man je nach der Grösse der Tiegel verschiedene Mengen an.

In Berlin nimmt man einen halben Probircentner = 1,875 Gramm.

### Beschickungsverhältnisse.

Die Zuschläge müssen qualitativ nach der Beschaffenheit der das Erz begleitenden Gangarten und quantitativ nach deren relativer Menge und der absoluten Menge des angewendeten Probegutes verschieden sein. Es kommt in allen Fällen darauf an, dieselben so abzumessen, dass eine gut geflossene, reine Schlacke in hinreichender Menge erhalten wird, um den Metallkönig vollständig zu bedecken. Eine Hohofenschlacke von folgender Zusammensetzung mag man als Typus der wünschenswerthesten Probirschlacke ansehen:



Diese Formeln entsprechen annähernd folgender procentaler Zusammensetzung:

Kieselsäure . . . . .	38	} oder ungefähr {	$2\frac{1}{2}$ Theile
Thonerde . . . . .	15		
Kalk . . . . .	47		

Folgende Mischungen von verschiedenen Flussmitteln geben geschmolzen eine dieser annähernde Zusammensetzung:

Quarz . . . . .	1	{ Kieselsäure 0,92 Thonerde 0,82	. . 1,92	} = {	$36,5\%$ 15,5 48
Porzellanerde . . . . .	2				
Kalk . . . . .	$2\frac{1}{2}$				

Glas . . . . .	$2\frac{1}{2}$	{ Kieselsäure . . . . . 1,75 Basen als Thonerde <sup>1)</sup> 0,75	} = {	35 15 50
Kalk . . . . .	$2\frac{1}{2}$			

Schieferthon oder feuerfester Thon	3	{ Kieselsäure . . . . . 1,8 Thonerde . . . . . 0,9	} = {	35 17 48
Kalk . . . . .	$2\frac{1}{2}$			

<sup>1)</sup> Etwa 30 Proc. Alkalien, Kalk etc., die auf Grund ihrer Schmelzbarkeit als Aequivalent der angegebenen Menge Thonerde angenommen worden sind.

Kennt man durch vorhergegangene Analyse das Erz, so ist es leicht, sich die nöthige Menge verschiedener Flussmittel zu berechnen, welche eine angemessene Schlacke mit den vorhandenen Basen oder der Kieselsäure geben; übrigens wird meist ein darüber hinausgehender Zuschlag zur Hervorbringung einer zur Bedeckung des Königs hinreichenden Menge Schlacke nützlich sein.

Ein Beispiel wird dies erläutern:

Erz von Cleveland, hauptsächlich kohlen-saures Eisenoxydul,

	in enthält in 10 Grm. <sup>1)</sup>	Zur Bildung einer normalen Schlacke sind erforderlich	Um eine schützende Decke zu erhalten fügt man hinzu:	Also Zuschläge in Summa
Kieselsäure . . . .	0,86	Sand . . 1 Grm. +	. . . . . $1\frac{1}{2}$ Grm.	$1\frac{1}{2}$ Grm.
Thonerde . . . .	0,79	. . . . 0 „ +	Porzellanerde 1 -	1 -
Kalk, Magnesia u. andere Basen . .	1,30	Kalk . . $1\frac{1}{4}$ „ +	. . . . . $1\frac{1}{4}$ „	$2\frac{1}{2}$ .

<sup>1)</sup> welche reichlich zu fünf Proben genügen.

In der Praxis wird man zwar bei jedem grösseren Erzankauf, zumal von unbekannten Gruben, genaue Analysen veranstalten, aber es würde zu viel Zeit erfordern, dies für jede Anlieferung desselben Materials zu thun, und doch sind Proben zur Controle nöthig, zumal wenn, wie beim Gangbergbau, oft die Beschaffenheit des Erzes schnell wechselt. Hier muss zu richtiger Beschickung praktischer Blick aushelfen, und die folgende Uebersicht wird dem weniger Geübten guten Anhalt gewähren. Uebrigens aber

ft man sich zweckmässig durch Vorproben, die man bei verschiedener Beschickung zu gleicher Zeit schmilzt und nach deren Ausfall man dann t die eigentliche Beschickung wählt.

Für diese Vorproben empfehlen sich folgende Verhältnisse:

	1.	2.	3.
	Gewichtstheile		
Glas . . . . .	4	$2\frac{1}{2}$	1
Kalk . . . . .	$1\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	4

Es lassen sich auch hierfür zweckmässig Mischungen von Thon und Kalk anwenden.

Die folgende Uebersicht giebt nun die durch die Praxis bewährten Verhältnisse der Zuschläge für verschiedenartige Erze. Die Zahlen geben stets die Menge an, welche auf 10 Gewichtseinheiten des Erzes genommen werden müssen.

1) Von Gangarten freie oder fast freie Erze, z. B. manche Arten Magnet- und Eisenerze, rothe und braune Glasköpfe, Eisenglanz und Eisenglimmer, gehören auch von Hüttenproducten: Hammerschlag und Walzsinter:

1) Glas . . . . .	$2\frac{1}{2}$ bis 2	2) Sand . . . . .	1 bis 0
Kalk . . . . .	$2\frac{1}{2}$ bis 3	Porzellanerde . . . . .	2
		Kalk . . . . .	$2\frac{1}{2}$ .
3) Hohofenschlacke . . . . .	5	4) Flussspath . . . . .	5.

Oder nach Kerl<sup>1)</sup>:

5) Kreide . . . . .	1
Flussspath . . . . .	1
Thon . . . . .	$1\frac{1}{2}$ bis 2.

2) Erze mit vorwaltend quarziger Gangart, besonders viele Arten von Magnet- und Rotheisenstein, ferner von Hüttenproducten: Feinfeuer- und Feinschlacken:

1) Glas . . . . .	1	2) Porzellanthon . . . . .	2
Kalk . . . . .	4	Kalk . . . . .	4.

Oder nach Kerl für kieselige Erze:

3) Kreide . . . . .	2
Flussspath . . . . .	$2\frac{1}{2}$
Thon . . . . .	$\frac{1}{2}$ ,

armen Erzen:

4) Kreide . . . . .	2
Flussspath . . . . .	$3\frac{1}{2}$ bis 4
Thon . . . . .	$\frac{7}{10}$ bis $\frac{8}{10}$ ,

und für Eisensilicate (Frischschlacken):

5) Kreide . . . . .	$1\frac{1}{2}$ bis 2
Flussspath . . . . .	$1\frac{1}{2}$ bis 2
Thon . . . . .	$\frac{1}{2}$ .

<sup>1)</sup> Hüttenk. III, S. 100.

3) Erze mit vorwaltendem Gehalt an kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Magnesia, Manganoxydul und ähnlichen basischen Bestandtheilen. Dahin gehören besonders kalkhaltige Rotheisensteine, Spatheisensteine u. s. w.

- |                   |          |                     |     |
|-------------------|----------|---------------------|-----|
| 1) Glas . . . . . | 4 bis 3  | 2) Sand . . . . .   | 1   |
| Kalk . . . . .    | 1½ bis 2 | Porzellanthon . . . | 2   |
|                   |          | Kalk . . . . .      | 1½, |

oder nach Kerl für kalkige Eisenerze:

- |                   |          |
|-------------------|----------|
| 3) Thon . . . . . | 1 bis 1½ |
| Quarz . . . . .   | 2 bis 4, |

bei gleichzeitigem Magnesiagehalt noch 1 Theil Kreide mehr.

4) Erze mit Kieselsäure und Thonerde, vorzüglich Thoneisensteine.

- |                      |          |                      |         |
|----------------------|----------|----------------------|---------|
| 1) Glas . . . . .    | 2½ bis 0 | 2) Porzellanthon . . | 0 bis 2 |
| Kalk . . . . .       | 2½ bis 3 | Kalk . . . . .       | 2 bis 3 |
| 3) Kreide . . . . .  | 2 bis 2½ |                      |         |
| Flussspath . . . . . | 2 bis 2½ |                      |         |

bei armen Erzen auch bis 3 oder 4.

Nach Kerl<sup>1)</sup> giebt man folgende Beschickungen bei Anwendung von Borax:

1) Für reine Erze mit nur wenig Erden:

- |                           |    |
|---------------------------|----|
| Calcinirten Borax . . . . | 2½ |
| Kreide . . . . .          | 2½ |

2) Für kalkige Erze:

- |                           |           |
|---------------------------|-----------|
| Calcinirten Borax . . . . | 3½ bis 3  |
| Kreide . . . . .          | 1 bis 1½. |

in Příbram wendet man oft Borax allein an.

3) Für kieselige Erze:

- |                           |           |
|---------------------------|-----------|
| Calcinirten Borax . . . . | 1 bis 1½  |
| Kreide . . . . .          | 3½ bis 3. |

Für den Fall, dass man eine Möllerprobe machen, d. h. dass man untersuchen will, ob die für den Hohofen gewählte Gattirung und Beschickung der Eisenerze die richtige sei, wendet man gar keine weiteren Zuschläge an, als die in der Möllerrung für den Betrieb im Grossen enthaltenen. Jedoch hat man, um wirklich richtige Resultate zu erlangen, auf den Aschengehalt des im Hohofen benutzten Brennmaterials Rücksicht zu nehmen und nöthigen Falls die entsprechende Menge an Asche der Probe beizufügen.

Bei Anwendung eines halben Probircentners muss man noch auf ½ Pfund, d. h. also auf ¼ Procent genau abwägen und zwei Proben desselben Erzes nur als gelungen betrachten, wenn sie soweit übereinstimmen. Bei Anwendung grösserer Mengen von z. B. 2 Probircentner oder 7 bis 8 Gramm geht man beim Auswägen des Königs nicht unter ganze Pfunde, also nicht unter ½ Procent.

<sup>1)</sup> Allgemeine Hüttenkunde Bd. III, S. 101.

### Praktische Regeln für die Probe.

**Probe im Windofen:**  $\frac{1}{2}$  Probircentner (oder die nach der Tiegelgrösse anzuwendende Menge) Erz im fein gepulverten Zustande wird innig mit Glas, Kalk oder den anderen ausgewählten Zuschlägen vermischt. Die Mischung geschieht entweder mit dem Spatel auf Glanzpapier oder in einem kleinen Achatmörser. Das Gemenge wird vorsichtig in den getrockneten, mit Kohle gefütterten Tiegel geschüttet, und durch wiederholtes Aufstossen nach unten gebracht. Hierauf giebt man eine schwache Decke von Flussspath und füllt den Tiegel bis zum Rande mit festgedrücktem Kohlenpulver. Zuweilen lässt man den Flussspath fort, zuweilen wendet man statt des Kohlenpulvers einen Holzkohlenpfropf oder ein Stück eines alten Kohlenfutters an, zuweilen drückt man in das Kohlenpulver eine dieser letzten Vorrichtungen.

Schliesslich legt man den mit Oeffnung versehenen Thondeckel, falls man überhaupt einen solchen benutzen will, auf und verschmiert ihn mit feuerfestem Thonbrei oder Lehm. Ersterer empfiehlt sich, weil er den Tiegel nicht so angreift, letzterer dagegen, weil er etwas fiesst und dadurch einen guten Abschluss des Deckels bildet und bei einem etwas zu stürmischen Schmelzen ein Abwerfen desselben verhütet. Da man wohl selten einen Tiegel mehr als einmal benutzt, so pflegt man den Lehm vorzuziehen.

Die so vorbereiteten Tiegel setzt man nun auf eine gemeinschaftliche Unterlagsplatte (Käse), ein Stück eines feuerfesten Steines. Nur wenn man sogenannte deutsche Kelchtuten, d. h. Tiegel mit Fuss anwendet, kann man wohl des Käses entbehren, und stellt sie direct auf den Rost. Im ersteren Falle bestreicht man den Käse mit nicht zu feuerfestem Thon oder gutem Lehm, welcher später teigig wird und die Tiegel vor dem Umwerfen schützt, wirft dann entweder glühende Kohlen (Holzkohlen oder Coks oder beides je nach der Einrichtung des Ofens) um den Käse und die Tiegel und füllt vorsichtig den Ofenschacht mit Brennmaterial an, oder man füllt ihn erst an und entzündet dann von oben. Letzteres empfiehlt sich, obwohl es zeitraubender ist, deshalb, weil die Hitze allmählig steigt und auch grössere Vorsicht beim Füllen angewendet werden kann.

Ist das Feuer von unten angezündet, so muss man, etwa 10 Minuten nachdem es ordentlich in Brand gerathen, die Temperatur etwas ermässigen, was durch Oeffnen des Ofendeckels und theilweises Schliessen der Register bewirkt werden kann, um dem Wasser und der Kohlensäure, welche in dem Erze enthalten waren, ein langsames Entweichen zu gestatten. Nach fernerer 10 Minuten schliesst man wieder den Ofendeckel, öffnet die Register und lässt die Hitze zu starker Weissgluth steigen. Bei gutziehenden Coksöfen genügt von jetzt an nach Percy eine Zeitdauer von 30 bis 40 Minuten zur Vollendung der Schmelzung bei gleichzeitigem Niederbrennen des Ofens. Im Laboratorium der Bergakademie zu Berlin pflegt der Bearbeiter den mit Holzkohlen gefüllten

Ofen von oben anzuzünden und nach erfolgtem Durchbrennen  $1\frac{1}{2}$  Stunden bei zweimaligem Nachschütten zu schmelzen. Kerl <sup>1)</sup> giebt  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden nach dem Durchschlagen der Flamme als angemessene Zeit bei einem gut ziehenden Ofen an.

Wenn nach gehöriger Zeitdauer die Kohlen bis zum Niveau der Tiegeldeckel niedergebrannt sind, öffnet man den Ofendeckel und die Einsatzöffnung, falls der Ofen damit versehen, und lässt bei allmählig ganz geschlossenen Schiebern die Tiegel erkalten. Es ist dies besser, als wenn man die Kohlen ganz niederbrennen lässt und dann der kalten Luft plötzlich Zutritt zu den Gefässen gestattet. Schliesslich nimmt man die Tiegel einzeln oder zusammen mit dem Käse heraus, zerbricht sie vorsichtig und sondert den Roheisenkönig mit der anhaftenden Schlackenkugel aus, trennt durch einige Hammerschläge beide von einander und durchsucht die hierauf in einem Mörser zerkleinerte Schlacke mit einem Magneten nach etwa eingeschlossen gewesenen Eisentheilen. Die Gesamtmenge des Eisens wägt man.

Bei einer gut gelungenen Probe muss die Schlacke farblos, durchscheinend und glasig, oder weiss, hellgrau oder bläulichgrau, undurchsichtig und halbglassig, porzellan- oder emailartig sein und keine Eisenkugeln eingeschlossen enthalten.

Der Eisenkönig muss dunkelgrau und körnig oder halbirt auf dem Bruche, wohlgeformt mit ebener Oberfläche sein, und sich leicht von der Schlacke trennen lassen.

Ist die Schlacke entweder pulverförmig, gefrittet oder blasig und das Eisen in feinen Theilchen oder kleinen Kügelchen zerstreut, so ist die Temperatur zu niedrig gewesen oder die Zuschläge waren schlecht gewählt. Zuweilen entsteht eine Zerstreuung des Eisens durch zu frühes Herausnehmen und Schütteln des Tiegels, während die Massen noch flüssig sind. Ist die Schlacke matt und undurchsichtig, oder unvollkommen geflossen, und der König oder grössere Eisenkugeln sind sehr glatt an der Oberfläche, zugleich etwas schmiedbar und schwer von der anhaftenden Schlacke zu befreien, so weist dies meist auf einen Ueberschuss an Kalk oder Magnesia oder auf eine ungenügende Menge Thonerde hin. Ist die Schlacke halbgeflossen, dunkelfarbig und das Eisen findet sich in dünnen Schalen oder Blättchen, oder ist die Schlacke harzglänzend, grün oder grünlichgrau und der König oder grössere Eisenkugeln sind äusserlich sehr glatt und frei von Graphit, so kommt dies von einem Ueberschuss an Kieselsäure. Bei einer gut geflossenen, also im Allgemeinen richtig zusammengesetzten Schlacke deutet nach Kerl <sup>2)</sup> eine dunkle Farbe auf Reichthum an Thonerde, helle auf solchen an Kalk, violette auf Mangan-, bräunliche auf Magnesiagehalt.

Bei genau angestellten Versuchen weichen die Gewichte der Könige gleicher Proben nicht mehr als um einige Zehntel Procent von einander

<sup>1)</sup> Hüttenkunde Bd. III, S. 102. — <sup>2)</sup> Hüttenk. Bd. III, S. 105.



ab. Hiervon giebt die folgende Tabelle, welche auf 100 Gewichtstheile Erz berechnet ist, einen Beweis.

	Erste Gruppe.				Zweite Gruppe.				Dritte Gruppe.			
Thoneisenstein . . .	32,2	32,3	32,2	32,3	32,5	32,1	32,4	31,7	32,3	32,2	32,2	—
Kalkig. Rotheisenstein	35,6	35,8	35,5	35,7	35,3	35,6	35,6	35,1	35,5	35,8	35,4	35,5
Spatheisenstein . . .	39,8	39,7	39,9	—	39,3	39,2	39,3	39,0	39,3	39,9	39,1	39,8
Glaskopf . . . . .	71,2	71,9	71,0	71,8	71,3	71,6	71,8	—	71,0	71,8	71,0	71,2

Jede Gruppe umfasst drei oder vier Proben derselben Art von Erz, welche zu gleicher Zeit im Ofen geschmolzen worden waren. Die Wägungen waren zur Sicherheit von anderen Personen vorgenommen worden.

Der Einfluss einiger fremder Körper ändert zuweilen die normale Beschaffenheit des Eisenkönigs und der Schlacke und äussert sich folgendermaassen:

**Phosphor.** Der von phosphorhaltigen Rohpuddelschlacken und vielen Raseneisenerzen erhaltene König ist gewöhnlich weiss, hart und spröde.

**Schwefel.** Der König ist weiss oder hellgrau, häufig netzförmiger Structur, die Schlacke oft blau gefärbt. Der Schwefelgehalt rührt gewöhnlich von Schwefelkies, Gyps oder Schwerspath im Erze her.

**Mangan.** Der König ist äusserlich glatt, frei von Graphit, hart, bricht unter dem Hammer leicht und zeigt einen weissen, krystallinischen oder dichten körnigen Bruch. Die Schlacke ist glasig, durchscheinend, amethyst- oder bernsteinfarbig, oder glasig, undurchsichtig und gelblich-grün oder braun. Solche Ergebnisse erhält man öfters beim Probiren von Spatheisenstein und manchen Arten Brauneisenerz.

**Titan.** Der König ist äusserlich glatt, bricht leicht unter dem Hammer mit einem dunkelgrauen, matten oder krystallinischen Bruch. Er hängt fest an der Schlacke, welche sich oft harzglänzend, schwarz und merkwürdig gefaltet im Aeussern zeigt. Ausserdem ist die Oberfläche der Schlacke und zuweilen auch die des Königs mit einem charakteristischen kupferfarbenen Ueberzug von Cyan-Stickstoff-Titan bedeckt. Oft ist die Schlacke glasig und hat eine blaue Nüance.

**Chrom.** Das Product schwankt zwischen einem glatten, gut geschmolzenen König mit zinnweissem, glänzendem krystallinischen Bruch und einer halbgeflossenen, weissen oder hellgrauen schwammigen Masse, je nach der Menge des im Eisen enthaltenen Chroms. Viele der Eisen- und Chromlegirungen ritzen leicht Glas. Die Schlacke ist harzglänzend und dunkelfarbig und zuweilen von einer dünnen metallischen Schicht umgeben.

### Probe im Gebläseofen.

Die Ausführung der Probe im Gebläseofen unterscheidet sich nur dadurch von der im Windofen, dass die Gefässe auf dem Boden desselben in eine Quarzsandlage eingedrückt oder auf kleine Käse einzeln mit Lehm festgeklebt werden. Bei Anwendung des Sefström'schen Ofens sollen die Theile der Tiegel, welche das Schmelzgut enthalten, sich in gleicher Höhe mit den Formenmündungen befinden. Das Anblasen muss sehr vorsichtig geschehen, um die Hitze nur allmählig zu steigern. 30 bis 45 Minuten genügen zur Ausführung des Processes.

### Probe in ungefütteten Tiegeln.

Die Probe im ungefütteten Tiegel wird in England oft benutzt. Man operirt mit Erzmengen von circa 7 bis 70 Gramm (100 bis 1000 Grains) und benutzt wie bei den vorher beschriebenen Proben entweder rohes oder geröstetes Erz. Die Zuschläge, welche man anwendet, sind hauptsächlich Mischungen von Schieferthon und Kalk oder Glas und Kalk in den angegebenen Seite 454 ff. Mengen und Verhältnissen. Das Erz wird aber zuerst mit Holzkohlenpulver, Coksstaub oder Anthracitpulver gemengt. Die Quantität dieses Reductionsmittels sollte stets etwas grösser sein, als dem vorhandenen Eisenoxyd entspricht; es erfordern nämlich 100 Gewichtstheile Eisenoxyd  $22\frac{1}{2}$  Theile Kohlenstoff zur Reduction. Die zu dieser Probe benutzten Gefässe sind entweder Graphit- oder gute (z. B. Cornische) Thontiegel, von denen erstere sich häufig wiederholt benutzen lassen, während die Thontiegel bei der hohen Temperatur oft weich werden, so dass man sie vorsichtig erkalten lassen muss, ehe man sie aus dem Ofen nimmt. Bei der Anwendung von Graphittiegeln ist zwar die Schlacke im Allgemeinen eisenfrei und das Eisen dunkelgrau und graphitisch, aber es werden Eisenkügelchen von den Graphittheilen an der Oberfläche der Schlacke eingeschlossen und zurückgehalten.

In jedem Falle wird ein Deckel aufgesetzt und verschmiert, dann der Tiegel in den Ofen gesetzt, letzterer mit Coks oder Anthracit gefeuert und die Temperatur bis zur Weissgluth erhöht. In etwa einer Stunde ist die Probe vollendet. Die Schlacke muss bei einem guten Gelingen glasig und durchscheinend und im durchfallenden Licht schwach grün oder grau gefärbt, der König gut geschmolzen sein. Auch hier lassen sich in der Schlacke zerstreute Eisenkügelchen durch Aufbereitung der ersteren und Ausziehen mit dem Magneten gewinnen.

Als Beispiel mögen die beiden folgenden Proben mit Rotheisenstein von Ulverstone in Cornischen Tiegeln dienen.

I.		II.	
Grains. <sup>1)</sup>		Grains.	
Erz . . . . .	500	Erz . . . . .	500
Schieferton . . . .	250	Glas . . . . .	200
Kalk . . . . .	300	Kalk . . . . .	300
Anthracitpulver . .	120	Anthracitpulver . .	120
Eisenkönig . . . .	348	Eisenkönig . . . .	345
Also Eisen . . . .	69½ Proc.	und	69 Proc.

<sup>1)</sup> 1 Grm. = 15 Grains.

Der Bruch des Roheisens war lichtgrau.

In allen Fällen, wo man Möllerungsproben vornehmen will, darf man nicht ungefüttete Tiegel anwenden, weil deren mit in die Schlacke gehende Bestandtheile sonst die Beurtheilung der gewählten Zuschläge einträchtigen.

## 2. Der nasse Weg.

Obwohl mannigfache Methoden für die Bestimmung des Eisens auf nassem Wege angegeben worden sind, haben sich doch nur drei in die Praxis Eingang zu verschaffen gewusst, weil sie hinreichende Genauigkeit mit Einfachheit verbinden. Jede der drei Methoden hat ihre Vorzüge und ihre Nachtheile, auf die in dem Folgenden besonders aufmerksam gemacht werden soll, um danach die Auswahl der einen oder der andern zu erleichtern.

Im Allgemeinen ergibt ein Vergleich zwischen sämtlichen Prozessen auf nassem Wege mit denen auf trockenem, dass erstere den wahren Eisengehalt liefern, daher genauere Resultate als letztere geben, da der Kohlenstoff noch Silicium und andere Stoffe die gefundene Eisengehalte vergrössern, dass sie dagegen keinen Vergleich hinsichtlich der Genauigkeit in die Praxis zu wählenden Beschickung u. s. w. gestatten. Uebrigens ist es nicht ausser Acht zu lassen, dass man zur Anwendung des nassen Weges stets Lösungen nöthig hat, dass aber bei vielen Eisensteinen eine einfache Lösung in Säuren ohne einen vorhergegangenen Aufschluss durch Schmelzung nicht alles Eisen auszieht, wie die Analyse der unlöslichen Rückstände in den Tabellen englischer Eisenerze hinreichend beweist, dass daher in solchen Fällen die Resultate zu niedrig ausfallen.

### A. Maassanalytische Methoden.

Zwei der genannten Methoden auf nassem Wege gründen sich auf Maassanalyse, es wird für die Bestimmung des Eisens in dem einen Falle die titrirte Lösung von doppelt-chromsaurem Kali, in dem andern eine von übermangansaurem Kali (Chamäleon) angewendet. Beide haben folgende Manipulationen gemein:

1) Lösung des Erzes in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure.

2) Reduction vorhandenen oder bei der Lösung erzeugten Eisenoxyds zu Oxydul.

3) Ueberführung des Oxyduls in Oxyd durch die titrirte Flüssigkeit und Berechnung des Eisengehaltes im Erze aus der gemessenen Menge der zu dieser Ueberführung nöthigen Flüssigkeit von bekanntem Gehalt.

Von diesen drei Manipulationen können die beiden ersten, nämlich Lösung und Reduction, füglich gemeinschaftlich besprochen werden.

### 1) Lösung.

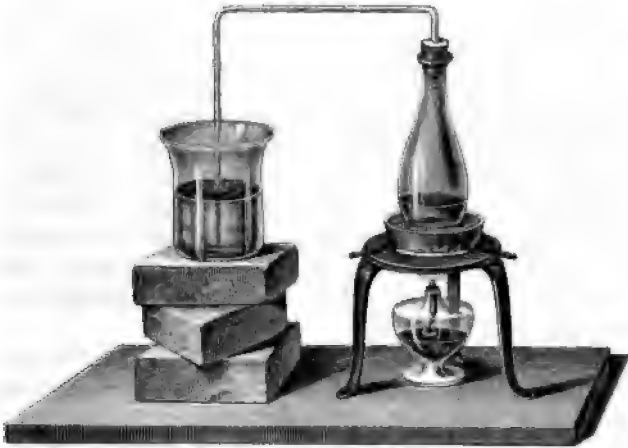
Man wendet stets die bei 100 bis 120° getrockneten Eisenerze im fein gepulverten Zustande an. Die Lösung geschieht am besten in demselben Gefässe, in welchem die folgenden Operationen gleichfalls vorgenommen werden, und zwar wenn möglich in einem Kolben. Die Löslichkeit der Eisenerze ist sehr verschieden, am schwierigsten löst sich Eisenglanz und Rotheisenerz. Je geringer die Löslichkeit, um so feiner muss das Pulver und um so stärker die Säure sein. Während man daher für Brauneisenstein, Spatheisenstein und Thoneisenstein meist mit gewöhnlicher concentrirter Salzsäure in geringer Menge ausreicht, muss man für Rotheisensteine und oft auch für Magneteisensteine starke rauchende Salzsäure in nicht unbedeutender Menge anwenden. Digestion unterstützt die Lösung, Siedhitze aber ist nachtheilig. Für die Lösung von Rotheisenstein braucht man oft mehrere Stunden. Salpetersäure darf man nie anwenden und ebensowenig Königswasser. Sollte sich ein Eisenglimmer oder Magneteisenstein auch im fein gepulverten Zustande der längeren Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure entziehen, so kann man eine gewogene Menge eines solchen Erzes erst 10 bis 15 Minuten in einem Strom von Kohlenwasserstoff- oder Wasserstoffgas in einem Rose'schen Reductionstiegel erhitzen, wonach das reducirte Eisen sich vollständig und leicht in Chlorwasserstoffsäure lösen wird. Meist kann man indessen schneller zum Ziel kommen, wenn man das gepulverte Eisenerz mit saurem schwefelsaurem Kali bei anfangs gelinder, allmählig sehr stark werdender Hitze schmilzt und den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure löst<sup>1)</sup>. Bei Kohleneisenstein und einigen Thoneisensteinen ist es in Folge der Gegenwart von organischer Substanz etwas schwierig, zu erkennen, wann die Zersetzung des Erzes durch die Säure vollendet ist, indessen darf man bei fein gepulvertem Erz 20 bis 30 Minuten Digestion als genügend zur Auflösung des Eisens ansehen. Das in dem Rückstande bleibende, meist in Form von Schwefelkies vorhandene Eisen beträgt selten über 0,5 Proc. des Erzes und kann unbeachtet bleiben. Doch thut man in diesem Falle besser, den Versuch mit geröstetem Erze, in welchem der Schwefelkies in Oxyd übergeführt und in Säuren löslich geworden ist, zu wiederholen.

Für alle Proben, welche mit Chamäleon ausgeführt werden sollen, ist Schwefelsäure der Salzsäure vorzuziehen.

<sup>1)</sup> Fresenius, quantitative Analyse. 1863. S. 791.

Will man in einem Erze nicht den Gesamtgehalt an Eisen bestimmen, sondern nur den Gehalt an Oxydul, so muss man die Lösung bei Luftabschluss vornehmen. Während das Durchleiten eines Kohlensäurestromes mancherlei besondere Vorrichtungen erheischt, kommt man am einfachsten zum Ziel, wenn man in den Kolben zuerst die Säure schüttet, erwärmt und dann etwas doppelt-kohlensaures Natron zugiebt; sobald eine Kohlensäure-Atmosphäre den Kolben ganz erfüllt und alle Luft ausgetrieben ist, schüttet man vorsichtig das Erz ein und schliesst sofort mit einem Gummipfropfen, durch welchen ein doppelt knieförmig gebogenes Glasrohr gesteckt ist. Das zweite Ende dieses Rohres lässt man, wie Fig. 14 zeigt, während der Digestion und Lösung in ein Becher-

Fig. 14.



glas mit ausgekochtem Wasser tauchen. Ist die Operation vollendet und man zieht die Flamme unter dem Kolben fort, so steigt das Wasser sofort zurück und füllt den Kolben, bis man das Ende des Rohres aus dem Wasser hebt. Auf diese Weise kann man zugleich jede beliebige Verdünnung der Lösung bei gleichzeitiger Abkühlung derselben bewirken. Will man sowohl Oxyd als Oxydul in einem Erze bestimmen, so muss man zwei Proben anstellen, eine für den Oxydulgehalt, die zweite für den Gesamteisengehalt, die Differenz giebt das Oxyd.

Hinsichtlich der Säuremenge muss man einigen Unterschied bei den beiden Proben machen. Die für das doppelt-chromsaure Kali bestimmte muss stark sauer sein, ein Ueberschuss schadet daher nichts, die für das Chamäleon bestimmte darf dagegen nur schwach sauer sein, man muss daher mit möglichst geringer Menge Säure auszukommen suchen oder ist anderenfalls genöthigt, später die Säure durch kohlensaures Natron oder Kali abzustumpfen. Dies ist um so mehr nöthig, wenn man als Lösungsmittel Salzsäure und nicht Schwefelsäure angewendet hat.

## 2) Reduction.

Für alle Fälle, in denen man nicht das im Erze vorhandene Oxydul allein bestimmen will, sondern die Gesamtmenge an Eisen, ist es nöthig, das in der Lösung befindliche Oxyd, welches theils als solches schon im Erze fertig gebildet, theils aber bei der Lösung erst entstanden sein konnte, in Oxydul überzuführen. Hierzu giebt es verschiedene praktische Mittel.

**Zink.** Das Zink, welches man zur Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul anwendet, muss frei von Eisen sein, oder wenn man kein eisenfreies erhalten kann, muss der Eisengehalt bestimmt und bei der Analyse abgerechnet werden, was den grossen Nachtheil hat, dass man nur gewogene Mengen anwenden darf. Das Zink des Handels enthält gewöhnlich Eisen und oft in nicht unbeträchtlicher Menge, besonders das in Form von Granalien, weniger das in Form von gegossenen Platten verkaufte. Ein Gehalt von 0,10 Proc. ist nicht selten. Man kann durch Destillation in irdenen Retorten das Zink vom Eisen befreien. Blei ist häufig, am wenigsten in gewalztem Zink, anwesend und bleibt als schwarzer Rückstand bei der Einwirkung verdünnter Salzsäure zurück, thut der Genauigkeit der Probe aber keinen Eintrag. Zum Gebrauch schmilzt man das Zink und giesst es aus einer Höhe von einigen Fuss in heisses Wasser, wobei es in schrotartige Kügelchen (*bean shot*) zertheilt wird. Giesst man es in kaltes Wasser, so wird es blumenartig (*feathered shot*) und ist in dieser Form nicht zweckmässig anzuwenden. Streifen von Zinkblech lassen sich auch benutzen.

Man erhitzt zur Reduction die Lösung, weil die Färbung so stärker hervortritt als in der Kälte, stellt am besten durch etwas eingeworfenes doppelt-kohlensaures Natron eine Kohlensäure-Atmosphäre her und wirft dann Stückchen des granulirten Zinks hinein. Die Farbe der Lösung wird in dem Maasse blässer, als das Oxyd in Oxydul (oder das Chlorid in Chlorür) übergeht. Ist jede Spur von Gelb verschwunden, so wartet man, bis die letzte Spur Zink aufgelöst ist. Manche Probirer giessen die Lösung vom übrig bleibenden Zink ab und spülen die anhängende Flüssigkeit nach, aber man sollte bei praktischen Methoden jedes Umgiessen, Ausspülen u. s. w. so viel wie möglich zu vermeiden suchen. Die Methode hat den grossen Vortheil, dass man ein Metall in Lösung führt, welches, auch im Ueberschuss vorhanden, auf die Probe keinen Einfluss hat. Das Zink muss aber vollständig gelöst werden, weil es sonst bei dem Titriren fortreducirend einwirkt und daher zu hohe Resultate veranlasst.

**Zinnchlorür.** Zinnchlorür reducirt gleichfalls das Oxyd zu Oxydul und zwar in heisser Lösung weit leichter und schneller als Zink. Das Kennzeichen der vollständigen Reduction ist die Entfärbung. Man setzt aus einer Pipette tropfenweis eine Lösung von Zinnchlorür zu und wartet, wenn die Färbung schon schwach geworden ist, nach jedem Tropfen

nige Secunden die Wirkung ab. Der Nachtheil der Methode ist der, dass ein Ueberschuss des Salzes einen Einfluss auf die Resultate der Probe ausübt und derselbe daher streng vermieden werden muss. Es giebt zwar bestimmte Erkennungsmittel eines Ueberschusses, z. B. eine Auflösung von Jod in Jodkalium und Stärkekleister, aber sie sind zu unständlich, um praktisch zu sein <sup>1)</sup>.

**Schwefligsaures Natron.** Man kann das Salz in Form von Kryallen oder in Lösung anwenden, aber man muss es vor Luftzutritt hüten, da es allmähig Sauerstoff aus der Luft anzieht und dann unbrauchbar wird. Die Reduction wird folgendermaassen ausgeführt: Die Lösung des Erzes wird mit kaltem Wasser verdünnt, mit schwefligsaurem Natron versetzt und darauf schwach erhitzt, bis sie sich beinahe entfarbt hat. Hierauf versetzt man sie ins Kochen und erhält sie darin, bis sie ganz farblos geworden oder eine blassgrüne Färbung angenommen hat und ein Geruch nach schwefligsaurem Gas nicht mehr entdeckt werden kann. Zur Vergewisserung darüber, ob alle schweflige Säure vollständig ausgetrieben ist, kann man ein Stückchen Zink zufügen, worauf ein Geruch nach Schwefelwasserstoff entwickeln muss, falls irgend eine Spur von jener zurückgeblieben war. Die Methode theilt den Uebelstand mit der Anwendung von Zinnchlorür, dass ein Ueberschuss des Reductionsmittels Einfluss auf das Resultat der Probe hat, sie ist ungünstiger als jene in der Beziehung, dass die Reduction langsamer vor sich geht und Kochen nöthig ist, sie hat aber den Vorzug, dass der Ueberschuss des Reductionsmittels entfernt werden kann, was bei jener Methode nicht wenigstens nicht auf einfache Weise) der Fall war.

Schwefligsaures Ammoniak kann ebenso benutzt werden, ist aber doch weit weniger haltbar, als das vorher genannte Reductionsmittel.

In allen Fällen lässt sich die vollständige Reduction leicht dadurch nachweisen, dass man einen Tropfen der Lösung auf eine Porzellanplatte ringt und mit einem Tropfen Schwefelcyankalium vereinigt. Eine blutrothe Farbe zeigt noch Eisenoxyd an.

Die eisenoxydulhaltige Lösung wird mit kaltem Wasser verdünnt, wenn Falle sie durch Salzsäure hergestellt war und zur Probe mit übermangansaurem Kali benutzt werden soll, mit Schwefelsäure versetzt und ist dann fertig für das Zulassen der Maassflüssigkeit.

### 3) Die Maassanalyse.

#### a. Darstellung der Maassflüssigkeiten (Standard solutions).

1. Zweifach-chromsaures Kali ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). Das Salz, welches man in den Apotheken kauft, ist meist hinreichend rein, sonst lässt

<sup>1)</sup> Fresenius, quantitative Analyse S. 243.

es sich durch Umkrystallisiren leicht in diesem Zustande erhalten. Man erhitzt das reine Salz in einem Porzellantiegel, bis es eben geschmolzen ist, giesst es auf einen Porzellanteller aus und lässt es unter dem Exsiccator erkalten, wobei es von selbst zerberstet, und wägt dann die nöthige Menge ab <sup>1)</sup>. Man löst  $\frac{1}{10}$  Aequivalent des trocknen Salzes, oder 14,759 Grm. in destillirtem Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit, so kann man damit 0,6 Aeq. = 16,8 Grm. Eisen aus Oxydul in Oxyd verwandeln, d. h. 1 Cubikcentimeter der Flüssigkeit entspricht 0,0168 Grm. Eisen; oder man löst 8,785 Grm., dann entspricht 1 Cubikcentimeter 0,01 Grm. oder wenn man 1 Grm. Erz abwägt, enthält dasselbe so viel Procente Eisen, als man Cubikcentimeter verbraucht. Man bewahrt es in wohlverschlossenen Flaschen auf und kann es dann unverändert über ein Jahr lang erhalten. Es wird zwar stets Wasser verdampfen, aber dies condensirt sich wieder im inneren leeren Raum der Flasche und macht nur ein gutes Umschütteln vor jedesmaligem Gebrauch nöthig. So wurden z. B.  $4\frac{1}{2}$  Liter Maassflüssigkeit im März 1858 dargestellt, von der 1000 Gewichtseinheiten = 9,865 Gewichtseinheiten Eisen entsprachen, nach einem Verbrauch von  $\frac{15}{16}$  der Flüssigkeit zeigte sich der Titer im Mai 1860 = 9,888 Gewichtseinheiten Eisen entsprechend.

2) Uebermangansaures Kali oder Chamäleon ( $\text{KO}, \text{Mn}_2 \text{O}_7$ ). Die Darstellung des Chamäleons geschieht folgendermaassen <sup>2)</sup> :

Man schmilzt in einer Porzellanschale, einem Thontiegel oder in einer eisernen Pfanne 2 Theile Kalihydrat (in Stangenform) und 1 Theil chloresaurer Kali zusammen, rührt in die flüssige Masse 2 Theile fein gesiebten reinen Braunstein so lange mit einem eisernen Spatel ein, bis sie trocken und fest wird, erhitzt dann die bröcklige Substanz unter fortdauerndem Umrühren bis zur Rothgluth und löst mit circa 40 Gewichtstheilen Wasser. Hierauf leitet man durch die Flüssigkeit mehrere Tage lang einen Kohlensäurestrom, lässt absetzen und decantirt. Das anfänglich gebildete mangansaure Kali zersetzt sich durch das zugefügte Wasser in Mangansuperoxyd, Kalihydrat und übermangansaures Kali:  $3(\text{KO}, \text{MnO}_3) + 2\text{H}_2\text{O} = 2(\text{KO}, \text{H}_2\text{O}) + \text{MnO}_2 + \text{KO}, \text{Mn}_2 \text{O}_7$ . Das Durchleiten der Kohlensäure dient zur Sättigung des überschüssigen Kalis, welches zur leichten Zersetzbarkeit der Flüssigkeit beitragen würde.

Diese Flüssigkeit kann man zwar direct anwenden, aber man thut besser, sich Krystalle zum Vorrath darzustellen und diese dann stets nur in kleineren Quantitäten zu lösen. Zu diesem Zwecke dampft man die Lösung hinlänglich ab, lässt erkalten und krystallisiren. Die Krystalle befreit man auf einer Gypsplatte von anhängender Mutterlauge. Die Maassflüssigkeit hat dann die richtige Concentration, wenn 10 bis 15 Cubikcentimeter 0,1 Grm. Eisen entsprechen.

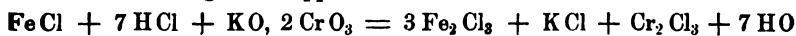
<sup>1)</sup> Vergl. Fresenius, S. 235. — <sup>2)</sup> Andere Verfahrungsweise vergleiche Fresenius, S. 112.



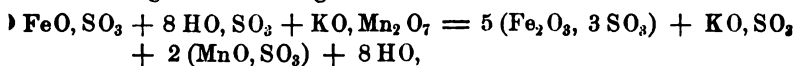
## b. Titerstellung.

Obwohl eine gewisse Menge des krystallisirten doppelt-chromsauren wohl als des übermangansauren Kalis zu einem bestimmten Volumen löst auch einer bestimmten Eisenmenge entspricht, so ist es doch bei beiden Maassflüssigkeiten zweckmässig, bei der Chamäleonlösung aber umgänglich nöthig, sich über die Concentration von Zeit zu Zeit zu vergewissern, bei der ersteren, weil sie durch Wasserverdampfung stärker geworden sein kann, bei der zweiten, weil sie ausserdem auch noch durchersetzung, zumal wenn sie direct und nicht aus Krystallen hergestellt ist, sich verändert, d. h. schwächer wird.

Da in beiden Fällen der Säure des Salzes entsprechende Mengen sesquioxydul oder Chlorür in Oxyd oder Chlorid übergeführt werden, nimmt bei Anwendung von doppelt-chromsaurem Kali



bei Anwendung von übermangansaurem Kali



oben, so lässt sich durch eine bekannte Menge Eisen oder eines Eisenoxydul enthaltenden Salzes leicht die Concentration der Flüssigkeiten empirisch ermitteln, d. h. ihr Titer (*standard*) feststellen. Man kann in beiden ausser metallischem Eisen oder Eisenoxydulsalzen constanter Zusammensetzung auch Oxalsäure hierzu benutzen.

Man kann jeden der genannten Stoffe zur Titerstellung des übermangansauren Kalis, jeden der beiden ersten für die des zweifach-chromsauren Kalis anwenden und die Kennzeichen der Vollendung der Operation sind nicht nur gleich für dieselbe Maassflüssigkeit, sondern stimmen auch vollständig überein mit den bei der Analyse benutzten Kennzeichen, weshalb hier nur die Darstellung und Anwendung der zur Feststellung des Titers benutzten Substanzen beschrieben wird, das Uebrige aber unter „Das Messen“ zu finden ist.

**Eisen.** Man wendet am besten Klaviersaitendraht an, welcher ungefähr 99,5 Proc.<sup>1)</sup> metallisches Eisen enthält, während der Rest aus Kohlenstoff, Silicium u. s. w. besteht. Für ganz genaue Analysen ist galvanisch niedergeschlagenes Eisen vorzuziehen. Percy's Vergleiche des letzteren mit dem ersteren ergaben für den zu den Proben gebrauchten Draht 99,534, 99,420, 99,706, 99,592 und 99,537 Proc. metallischen Eisens. Man löst den Draht, etwa 0,2 Grm., in einem langhalsigen Kolben in Schwefelsäure unter einer Kohlensäureatmosphäre und verdünnt mit kaltem Wasser auf etwa 200 Cubikcentimeter oder man löst bei Luftzutritt und reducirt etwa oxydirtes Eisen nach den oben mitgetheilten Regeln und lässt dann aus der Burette die Maassflüssigkeit unter den nachher

<sup>1)</sup> Nach Fresenius 99,7 Proc.

für die eigentliche Probe anzugebenden Regeln hinzu, bis die betreffende Reaction eintritt. Zeigt die Flüssigkeit nicht die angemessene Stärke, so corrigirt man sie. Dividirt man die gewogene Eisenmenge (0,2) durch die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter, so erhält man die Menge des Eisens, welches in irgend einer Lösung als Oxydul vorhanden, durch 1 Cubikcentimeter der Maassflüssigkeit in Oxyd übergeführt wird.

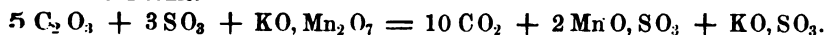
**Eisenoxydulsalze.** Man wendet entweder Eisenvitriol oder schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak an. Der gewöhnliche krystallisirte Eisenvitriol ist nicht brauchbar, da er stets an der Oberfläche oxydirt ist. Stellt man ihn aber nach der Seite 57 angegebenen Methode sorgfältig dar, so lässt er sich in wohlverschlossener Flasche Jahre lang ohne merkliche Veränderung aufbewahren. Er hat die Formel  $\text{FeO}, \text{SO}_3 + 7 \text{HO}$  und enthält 20,14 Proc. metallischen Eisens. Tookey's Vergleiche mit galvanisch niedergeschlagenem Eisen zeigten einen Gehalt von 20,14 und 20,13 Proc. Eisen, also Uebereinstimmung mit dem theoretischen, wogegen ein Vergleich mit Eisendraht (ohne Correction) 20,22 Proc. Eisen, also 0,08 Proc. zu viel angab.

**Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak** ist ein wohlkrystallisirtes Salz, welches der Formel  $\text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3 + \text{FeO}, \text{SO}_3 + 6 \text{HO}$  entspricht, leicht rein dargestellt werden kann, sich gut an der Luft hält und gerade  $\frac{1}{7}$  seines Gewichtes oder 14,286 Proc. Eisen enthält. Es ist allein etwas schwierig, das Salz von allem hygroskopischen Wasser zu befreien. Am besten zerreibt man die Krystalle und presst sie zwischen glattem Fliesspapier. Es oxydirt sich beim künstlichen Trocknen selbst im Vacuum leicht, wenn auch nur in geringem Maasse. So zeigte eine Probe nach vierzehntägigem Trocknen im Vacuum eine bräunlichgelbe Nüance und enthielt nur 14,116 Proc. Eisen als Oxydul, das Uebrige war also schon in Oxyd übergegangen. Seine Darstellung geschieht am besten nach den Seite 58 gemachten Angaben. Zur Titerstellung wägt man etwa 1,4 Grm. ab, löst sie in circa 200 Cubikcentimeter kaltem destillirtem Wasser und fügt 20 CC. verdünnte Schwefelsäure zu.

Die Menge des Salzes, dividirt durch 7mal der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter, giebt an, wie viel Eisen irgend einer Lösung durch 1 CC. der Maassflüssigkeit aus Oxydul in Oxyd übergeführt wird.

**Oxalsäure.** Man stellt sich reine Oxalsäure aus der käuflichen dar, indem man dieselbe mit lauwarmem destillirtem Wasser nur so lange behandelt, dass noch eine nicht unbedeutende Menge ungelöst zurückbleibt, dann filtrirt und krystallisiren lässt. Die Krystalle trocknet man bei gewöhnlicher Temperatur auf Fliesspapier, sie haben die Zusammensetzung  $\text{C}_2\text{O}_3, \text{HO} + 2 \text{HO}$  und das Aequivalent 63. Man löst 6,3 Grm. zu 1 Liter in Wasser auf, nimmt hiervon zum Gebrauch eine kleinere Quantität, etwa 50 CC., die also 0,315 Grm. krystallirter Oxalsäure entsprechen, verdünnt mit Wasser, fügt etwas (circa 6 bis 8 CC.) concentrirte Schwefelsäure zu und erwärmt auf 60° C. Tröpfelt man

nun Chamäleonlösung zu, so wird die Oxalsäure zu Kohlensäure oxydirt nach der Formel:



Es entspricht daher im Vergleich zu der oben angeführten Formel 1 Aeq. Oxalsäure = 2 Aeq. Eisen<sup>1)</sup>, mithin sind jene 50 CC. mit 0,315 Säure = 0,28 Grm. Eisen. 0,28 dividirt durch die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleonlösung giebt daher die Menge Eisen, welche durch 1 CC. aus Oxydul in Oxyd übergeführt wird.

Die Probe verlangt vollständig reine und trockne Oxalsäure, und die letzte der beiden Eigenschaften ist nicht ganz leicht zu erreichen.

Vergleicht man die drei Methoden, so spricht für Anwendung der ersten die Uebereinstimmung der Titrirung mit den nachfolgenden Proben. Eisen in oxydulirten Zustand übergeführt, wenn man will durch dieselbe Substanz, bildet bei beiden die Grundlage. Der Nachtheil ist, dass die gleichen Schwierigkeiten eine Oxydation zu verhüten, oder eine Reduction anzuwenden, hier wie bei den Proben obwalten, dass also Fehler in dieser Beziehung sich häufen. Für die zweite spricht die Einfachheit der Berechnung, für die dritte die Möglichkeit, eine Lösung aufzubewahren, welche man ohne wiederholte Wägung dem Volumen nach benutzen kann. Aber die beiden letzteren theilen den Nachtheil, dass es schwierig ist, die angewendeten Materialien trocken zu erhalten.

Für die Praxis, wo man nicht über  $\frac{1}{2}$  Procent hinaus genau untersuchen will, ist immer die zweite Probe gerade wegen ihrer Einfachheit am meisten zu empfehlen.

### c. Das Messen.

a. Mit doppelt-chromsaurem Kali. Der Process, das Eisen in Erzen durch eine titrirte Lösung von doppelt-chromsaurem Kali zu bestimmen, ward zuerst von Dr. Percy in Glasgow angewendet. Zur Ausführung des Processes löst man circa 1 Grm., oder wenn man die Lösung auf Procente gestellt hat, genau 1 Grm. Erz nach den angegebenen Regeln auf und reducirt das entstandene Oxyd, verdünnt die Lösung, bei der man stets darauf zu achten hat, dass sie noch hinlänglich sauer ist, bringt sie, falls man sie nicht schon darin hatte, in ein Becherglas, welches wegen der geringeren Oberfläche besser ist als eine Porzellanschale und lässt langsam die Maassflüssigkeit aus der Bürette eintreten. Es ist bei der Beständigkeit der Lösung gleichgültig, welche Art von Bürette man anwendet. Man rührt ab und zu um. Das gebildete Chromoxyd giebt der Erzlösung beim Fortschreiten der Manipulation eine nach und nach immer dunkler werdende grüne Färbung und die Farbe der Maassflüssigkeit verschwindet immer langsamer, je mehr der Process sich seinem Ende naht. Sollte die Lösung eine gelbe oder röthliche Farbe annehmen,

<sup>1)</sup>  $\text{KO, Mn}_2 \text{ O}_7 + 5 \text{ C}_2 \text{ O}_3 + \dots = 10 \text{ CO}_2 + \dots$  und  
 $\text{KO, Mn}_2 \text{ O}_7 + 10 \text{ Fe O} + \dots = 5 \text{ Fe}_2 \text{ O}_4 + \dots$

so kommt das von einem Mangel an Säure her und daraus folgender Nichtreduction der Chromsäure. Durch Zusatz von Säure kann man diesem Uebelstand abhelfen, vorausgesetzt, dass die Grenze noch nicht überschritten ist. Um nun zu wissen, wenn die Ueberführung des Oxyduls in Oxyd vollendet ist, benutzt man eine Lösung (*Test solution*) von Kaliumeisencyanid (rothem Blutlaugensalz) von der Stärke, dass 0,15 bis 0,2 Gramm zu  $\frac{1}{2}$  Liter verdünnt werden <sup>1)</sup>, eine stärkere Lösung giebt oft röthliche Niederschläge gegen Ende der Reaction und daher keine guten Resultate. Von dieser Lösung bringt man eine Anzahl Tropfen von etwa  $\frac{1}{8}$  Zoll Durchmesser mittelst einer Pipette auf eine glasierte Porzellантаfel oder ein Stück glatten weissen Schreibpapiers. Zu grosse Tropfen verderben durch ihre gelbe Farbe die Genauigkeit. Man nimmt nun von Zeit zu Zeit aus der bereits mit der Maassflüssigkeit zum Theil versetzten Erzlösung einen Tropfen mit einem Glasstabe, setzt ihn neben einen Kaliumeisencyanidtropfen und vereinigt beide durch einen besonderen Glasstab, welchen man stets in einem Wasserglase abspült, während der Glasstab, mit welchem man die Probetropfen herausnimmt, nicht mit dem Kaliumeisencyanid in Berührung kommen darf. Entsteht eine dunkelblaue Färbung beim Zusammenführen beider Tropfen, so kann man ohne Besorgniss halbe Cubikcentimeter der Maassflüssigkeit zusetzen, erhält man aber nur noch schwächere Blaufärbung, so muss man jedesmal nach Zusatz von einigen, bald einem einzelnen Tropfen den Versuch wiederholen. Erst wenn hierbei keine Spur einer blaugrünen Farbe bemerklich ist, kann man die Probe als beendet ansehen und die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter ablesen. Als Controle der Richtigkeit kann man den Rest der Kaliumeisencyanidlösung in die Probeflüssigkeit schütten und darf dann keine Färbung, sondern höchstens eine leichte Trübung erhalten.

Die organische Substanz, welche häufig in Eisensteinen gegenwärtig ist, hat chemisch keinen nachtheiligen Einfluss auf die Probe; aber ist sie, wie z. B. bei Kohleneisensteinen, in beträchtlicher Menge vorhanden, so stört sie häufig auf mechanische Weise, indem sie suspendirt bleibt und die Beobachtung der Färbung am Ende des Processes hindert. Man kann sich hiergegen durch Filtration vor der Reduction helfen, oder, indem man erst vor der schliesslichen Verdünnung filtrirt, aber dabei ein Stück Zink in das Filter legt und den Trichter mit einer Glasplatte bedeckt, auch möglichst schnell mit heissem Wasser auswäscht; oder man röstet das Erz zuerst in einem Scherben in der Muffel oder über dem Bunsen'schen Gasbrenner und entfernt so die organische Substanz. Alle unlöslichen Bestandtheile, wie Kieselsäure, Erden, Silicate u. s. w., hindern den Process nicht und brauchen daher nicht entfernt zu werden.

<sup>1)</sup> Die Grains und Pints des Originals sind in allen solchen Fällen abgerundet in Gramme und Liter übertragen. Zur Orientirung möge dienen, dass 1 Gallon = 8 Pints = 4,5435 Liter ist.

Wie genau übereinstimmend bei hinlänglicher Vorsicht die Resultate sein können, davon liefern folgende Versuchsreihen den Beweis.

1) Unter Anwendung von metallischem Eisendraht:

Gewichtsmenge des gelösten Eisens. Grains	Verbrauchte Theile der doppeltchromsauren Kalilösung	Berechnete Eisenmenge auf 200 Maasstheile oder 1000 Gewichtstheile. (Grs.)
3,795 . . . . .	76,25 . . . . .	9,954
5,025 . . . . .	101,00 . . . . .	9,950
6,080 . . . . .	122,25 . . . . .	9,947
3,158 . . . . .	63,50 . . . . .	9,946
		<hr/>
		Mittel oder Titer . . . 9,949

Da in 100 Grains Eisendraht 99,5 Proc. reines Eisen  
enthalten sind, würde der richtige Titer sein . . . 9,899

2) Unter Anwendung von reinem Eisenvitriol:

Gewichtsmenge des Eisenvitriols. Grains	Verbrauchte Theile	200 Theile. entsprechen reinem Eisen. Grains
25 (= 5,036 Grs. Eisen) . .	101,50 . . . . .	9,923
20 (= 4,0286 Grs. Eisen) . .	81,25 . . . . .	9,917
		<hr/>
		Mittel oder Titer . . . 9,920

b) Mit übermangansauerm Kali. Diese Methode ist erfunden worden von Marguérite und verbessert durch Löwenthal und Lenssen. Man löst circa 1 Grm. Erz, reducirt, verdünnt und setzt Schwefelsäure hinzu, falls nicht Schwefelsäure zur Lösung gedient hatte. Man stellt die Lösung stets am besten in dem Kolben, in welchem man sie hergestellt hatte. Sie muss vollständig kalt sein, und wenn das zur Verdünnung verwendete Wasser zur Abkühlung nicht genügte, kühlt man den Kolben noch von Aussen ab. Da die Maassflüssigkeit durch organische Substanzen verändert wird, darf man keine Quetschhahnbütteln anwenden. Beim Einfüllen der Flüssigkeit in die Bürette muss man vorsichtig verfahren, weil man sonst Blasen auf der Oberfläche erhält, die schwer zu entfernen sind. Den Kolben mit der Erzlösung stellt man auf ein weisses Papier und lässt nun unter beständigem Umschwenken die Chamäleonlösung zu. Anfangs verschwinden die rothen Tropfen sehr rasch, allmählig langsamer, während die Erzlösung nach und nach gelblich gefärbt wird; je langsamer die rothen Tropfen verschwinden, um so vorsichtiger setzt man zu, bis schliesslich mit einem Tropfen plötzlich eine rosa Farbe sich der ganzen Flüssigkeit mittheilt. Man liest die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter ab. Oft verschwindet die rothe Färbung in dieser Zeit wieder. Man lässt dann zur Controle noch einen Tropfen hinzu, wonach die rothe Farbe wieder sofort erscheinen muss. Der Zusatz von Schwefelsäure zu einer salzsauren Lösung erhöht die

Deutlichkeit dieser Reaction. Setzt man die Maassflüssigkeit zu schnell hinzu, oder bewegt man die Erzlösung nicht hinlänglich, oder ist letztere nicht hinlänglich sauer, so nimmt sie eine braune Farbe an und setzt einen braunen Niederschlag ab, der sich nicht immer wieder auflöst. Er besteht aus Mangansuperoxyd und Eisenoxyd. Ist die Lösung nicht hinlänglich verdünnt, oder noch warm gewesen, so entwickelt sich Chlor und die Probe wird falsch. Bei einem grossen Ueberschuss von Säure, namentlich Salzsäure, verschwindet die rosa Farbe am Ende der Reaction so schnell, dass man keine scharfe Grenze ziehen kann, daher ist es gut, die freie Chlorwasserstoffsäure nach der Reduction abzustumpfen und Schwefelsäure hinzuzufügen.

Eisenerze, welche organische Substanzen enthalten, müssen geröstet oder wenn sie roh gelöst sind, filtrirt werden, weil durch die organischen Theile die Uebermangansäure gleichfalls zerstört wird.

Folgende Reihen von Proben zeigen die Uebereinstimmung von Resultaten, die unter gleichen Umständen gemacht worden sind. Als Lösungsmittel wurde für die erste Reihe stets Schwefelsäure angewendet.

#### 1) Bei Anwendung von Eisendraht:

Gewichtsmenge des Eisens. Grains	Maasstheile der Lösung von übermangansaurem Kali	Berechnete Eisenmenge für 200 Maasstheile oder 1000 Gewichtstheile. oder Grs.
3,634 . . . . .	73,75 . . . . .	9,855
5,350 . . . . .	108,75 . . . . .	9,837
7,018 . . . . .	142,50 . . . . .	9,857
4,700 . . . . .	95,25 . . . . .	9,867
Mittel oder Titer . . . . .		9,854

Da der Draht 99,5 Proc. metallisches Eisen enthält.

Ist der Titer . . . . . 9,805

#### 2) Bei Anwendung von Eisenvitriol:

Gewichtsmenge des Eisenvitriols Grains	Maasstheile	200 Maasstheile = reinem Eisen Grains
25 (= 5,035 Grs. Eisen) . . . . .	102,75 . . . . .	9,802
20 . . . . .	82,25 . . . . .	9,796
35 . . . . .	143,50 . . . . .	9,825
Mittel . . . . .		9,802

Für die Haltbarkeit dieser aus Krystallen hergestellten Chamäleonlösung sprechen folgende Resultate: Sie ward im März 1862 dargestellt und ihr Titer bestimmt. Ein Jahr darauf gab sie folgende Resultate auf 1000 Gewichtstheile:

	Erstes Resultat Grains	Zweites Resultat Grains	Mittel Grains
1) Mit Eisendraht . . . . .	9,811	9,783	9,797
2) Mit Eisenvitriol . . . . .	9,766	9,747	9,757

Es hatte sich mithin nach der ersten Bestimmung die Maassflüssigkeit in 12 Monaten geändert um 0,057, nach der zweiten um 0,045 Grains.

Zum Vergleiche, welchen Einfluss organische Substanzen haben, mögen folgende Beispiele dienen:

1) Ein Kohleneisenstein mit 6,96 Proc. organischer Substanz lierte folgende Resultate:

	Proc. Eisen
a) Mit einer titrirten Lösung von doppeltchromsaurem Kali (1000 Gewichtstheile = 4,87 Gewichtstheilen Eisen) und einer Lösung des Erzes ohne Filtration . . . . .	26,785
b) Ebenso nach vorherigem Glühen . . . . .	26,785
c) Mit einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali (1000 Gewichtstheile = 4,88 Gewichtstheile Eisen) nach Filtration . . . . .	26,783
d) Ebenso ohne Filtration . . . . .	29,28

Bei d) war selbst dann die rosa Farbe noch nicht beständig, als an noch mehrere Cubikcentimeter Lösung hinzugesetzt hatte.

2) Kohleneisenstein von Bloxwich mit 30 Proc. organischer Substanz.

	Proc.
a) Eisen gefunden mit übermangansaurem Kali in der Lösung des vorher gerösteten Erzes . . . . .	28,44
b) Mit doppeltchromsaurem Kali nach Abfiltrirung der organischen Substanz . . . . .	28,47
c) Ebenso ohne Filtration . . . . .	28,38
d) Ebenso mit einer andern doppeltchromsauren Kalilösung . . . . .	28,30

Indessen hatten sich bei Gegenwart der organischen Substanz anfänglich, wo die Lösung nicht hinlänglich verdünnt war, nur 26,85 und 26,77 Proc. ergeben. Es zeigte sich aber, dass der Irrthum nur einen mechanischen Grund hatte, denn als man filtrirt hatte, konnte man einen weissen Zusatz der Maassflüssigkeit geben, und fand den angegebenen Procentgehalt.

Vergleicht man nun die Vortheile und Nachtheile der beiden erläuterten Methoden mit einander, so hat die Anwendung des übermangansauren Kalis den Vorzug, dass man ohne weitere Hilfsmittel und ohne Hülfe die Vollendung der Reaction an einer leicht und scharf zu erkennenden Farbe wahrnehmen kann, dass man also in sehr kurzer Zeit seinen Zweck erreicht, während beim doppeltchromsauren Kali eine umständliche Tüpfelprobe nothwendig ist.

Dagegen hat die Anwendung des doppeltchromsauren Kalis folgende Vortheile:

1) Das Salz ist käuflich fast rein zu haben, während das Chamäleon krystallisirt schwieriger darzustellen ist.

2) Die Lösung hält sich für eine sehr lange Zeit unverändert.

3) Weder zu viel überschüssige Chlorwasserstoffsäure, noch organische Substanz, noch die in Folge von unzureichender Abkühlung entstehende Chlorentwicklung haben einen nachtheiligen Einfluss auf die Genauigkeit.

4) Im Uebrigen ist die Genauigkeit bei Anwendung aller Vorsichtsmaassregeln gleich gross bei beiden Proben.

Es ist noch zu beachten, welchen Einfluss fremde Metalle, die etwa in der Lösung sind, auf die Genauigkeit der Probe haben:

Wie Eisenoxydulsalze wirken:

1) Zinnchlorür, weshalb beim Reduciren ein Ueberschuss daran nachtheilig ist.

2) Kupferoxydulsalze, welche in Oxydsalze übergehen, aber bei den vorliegenden Analysen nicht zu fürchten sind.

3) Manganoxydulsalze nur, wenn sie concentrirt oder neutral sind, nicht aber im sauern und stark verdünnten Zustande.

Dagegen sind ohne Einfluss:

1) Zinksalze.

2) Die Oxydsalze der genannten Metalle.

3) Die schwefelsauren, phosphorsauren Salze von Erden und Alkalien, sowie die Chloride derselben.

Die folgende Tabelle zeigt einen Vergleich dieser beiden Methoden mit den auf trockenem Wege erhaltenen Resultaten:



Erz. menge jedesmal 7 Gramm oder 10 Grains	Nasser Weg	Trock- ner	Zuschlag in Grains	
Glaskopf . . .	69,75	73,4 72,2	Glas 2 Kalk 3	Eisen, dunkelgrau, graphitisch, platttet sich etwas aus, ehe es bricht. Schlacke, weiss, undurchsich- tig, krystallinisch, halbglassig. Gleich dem vorigen.
Glaskopf . . .	68,08	70,4 70,3	Desgl. Sand $\frac{1}{2}$ Porzel- } lanthon } 2	Eisen, dunkelgrau. Schlacke, glasig, durchschei- nend und farblos.
Glaskopf . . .	57,57	59,6	Kalk $2\frac{1}{2}$ Glas 2	
Eisenerz . . . .	57,62	59,9	Kalk 3	
(Hamptonshire)	43,45	45,0	Glas $2\frac{1}{2}$	Eisen, dunkelgrau.
er Rotheisenstein	43,42		Kalk $3\frac{1}{2}$	Schlacke, undurchsicht., glasig.
(ghall)	33,35	35,3	Glas 4	Eisen, dunkelgrau.
		35,6	Kalk $1\frac{1}{2}$	Schlacke, grauweiss und halb- glasig.
		35,5	Desgl.	Eisen, halbirt.
Eisenerz . . . .	<sup>1</sup> 33,95	39,8	Glas 3	Schlacke, glasig, undurchsicht.
	<sup>2</sup> 34,19	39,6	Kalk 2	Eisen, grau, von Aussen glatt und hart.
		39,9		Schlacke, halbglassig, gelblich- grün.
Eisenerz . . . .	34,25	40,4	Desgl.	Schlacke, glasig durchschei- nend, bernsteinfarbig.
		39,4	Sand 1	
		40,0	Porzel- } lanthon } 2	
Eisenstein . . . .	37,55	42,1	Kalk $1\frac{1}{2}$	
		42,8	Glas $2\frac{1}{2}$	Eisen, dunkelgrau.
			Kalk $2\frac{1}{2}$	Schlacke, glasig und grau- weiss.
Eisenstein . . . .	29,37	32,3	Glas 3	Schlacke, durchscheinend.
		32,2	Kalk 2	
Eisenstein . . . .	34,41	37,5	Desgl.	Eisen, dunkelgrau.
of. - Rohschlacke	51,05	62,6	Glas 1 Kalk 4	Schlacke, glasig und gran. Eisen, weiss, spröde, feinkör- nig.
		63,2	Porzel- } lanthon } 2	Schlacke, glasig und undurch- sichtig weiss.
			Kalk 4	Schlacke ebenso.
of. - Rohschlacke	56,54	64,1	Glas 1	
		64,0	Kalk 4	
of. - Rohschlacke	57,57	62,1	Desgl.	
		61,7		
altiger Eisensand	32,13	34,3	Glas $2\frac{1}{2}$ Kalk $1\frac{1}{2}$ Porzel- } lanthon } 1	Eisen, körnig mit klarer und glatter Oberfläche, platttet sich etwas aus, Bruch matt, dun- kelgrau.
				Schlacke, schwarz, hart, harz- glänzend, mit einem kupfer- farbenen Ueberzug auf der Oberfläche.

Reducirt durch Zink.

<sup>2</sup> Reducirt durch schwefligsaures Natron.

durch chlorsaures Kali, und in einer zweiten Probe den Gesamteisengehalt.

Während bereits der Vorthail der Probe gegen die beiden maass-analytischen angeführt wurde, darf doch auch ein gegenüberstehender Nachtheil nicht unerwähnt bleiben: Während des langwierigen, meist nicht unter zwei Stunden vollendeten Kochens mit Kupfer darf die Luft keinen Zutritt haben, weil sonst eine neue Oxydation und mithin grössere Lösung des Kupfers eintreten würde. Dagegen darf für Werke, welche fern von Orten liegen, von denen aus sie sich leicht mit Büretten u. s. w. versorgen können, die Einfachheit der für diese Probe nöthigen Apparate nicht ausser Acht gelassen werden.

Die Probe giebt unrichtige Resultate, sobald Titansäure in erheblicher Menge, oder Arsensäure in dem Eisenerz vorhanden ist.

---

### **Ermittelung der wichtigen Bestandtheile eines Erzes ausser Eisen.**

Es ist nicht der Zweck dieses <sup>1)</sup> Capitels, den Weg anzugeben, auf welchem man eine vollständige quantitative Analyse eines Eisenerzes auszuführen hat; denn wenn man die mitgetheilten Analysen betrachtet, so findet man, dass es kaum eines der bekannten Elemente giebt, welches nicht auch in einem Eisenerze vorkommen könnte, und es würde daher eine Anleitung zur vollständigen Analyse der Eisenerze, ein Lehrbuch der chemischen Analyse überhaupt werden müssen. Dagegen giebt es gewisse Stoffe, welche fast ohne Ausnahme neben dem Eisen auftreten und deren Kenntniss von grosser Bedeutung nicht etwa nur in wissenschaftlicher Beziehung, sondern besonders in praktischer Rücksicht für den Eisenhüttenmann ist. Da es nun auf einem grösseren Eisenhüttenwerke wichtig ist, das relative Mengenverhältniss dieser Stoffe in einem Eisenerze auf möglichst einfache Weise schnell zu ermitteln, so sollen die am besten zu diesem Ziele führenden Methoden hier mitgetheilt werden.

Es handelt sich um die Ermittlung von

- 1) Wasser, im hygroskopischen und hydratischen Zustande; Kohlensäure; organischen Bestandtheilen.
- 2) Mangan, Zink, Kupfer, Blei.
- 3) Kieselsäure, Thonerde, Kalk, Magnesia.
- 4) Phosphor, Schwefel.

---

<sup>1)</sup> Nicht im Original enthaltenen.

dratwassers und unter Berücksichtigung des von dem Eisenoxydul aufgenommenen Sauerstoffs. Hat man es aber mit Kohleneisensteinen oder überhaupt mit solchen Erzen zu thun, welche ausser Wasser und Kohlensäure noch andere verbrennbare oder sich verflüchtigende Substanzen enthalten, zersetzt man das feine Erzpulver mit Schwefelsäure im gewogenen Lössler'schen oder einem ähnlichen Kohlensäureapparat<sup>1)</sup>.

**Organische Substanz (Kohlenstoff).** Viele Thoneisensteine enthalten mehr oder weniger kohlige Beimengungen. Hat man Wasser und Kohlensäure besonders bestimmt, so kann man sich mit der Differenz des Gewichts vor und nach dem Glühen des Erzpulvers bei freiem Luftzutritt mit dem Abzug des Gewichts jener beiden Körper begnügen.

Genauer wird die Bestimmung aus dem unlöslichen Rückstande, in welcher Art wie dies in dem Laboratorium der Londoner Bergschule für die analytischen Eisenerze ausgeführt worden ist. (Vergl. *The Iron Ores of Great Britain*, in den *Memoirs of the Geological Survey*, 1856, Part I, p. 49).

Wenn man das Erz mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, den unlöslichen Rückstand auf einem Filter sammelt und auswäscht, so enthält dieser ausser Kieselsäure und den unlöslichen Silicaten von Thonerde etc. noch den grössten Theil der Alkalien und die organische Substanz. Man knetet ihn vorsichtig und entfernt ihn vom Filter ohne eine wägbare Menge der Papierfaser mitzunehmen<sup>2)</sup>, setzt ihn in einem Brunner'schen Apparate den Dämpfen von Fluorwasserstoffsäure aus, feuchtet den Rückstand mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure an und sammelt den unlöslichen schwarzen Rückstand auf einem kleinen gewogenen Filtrum, trocknet und wägt. Da indessen häufig noch etwas unorganische Substanz, namentlich Fluorcalcium, zurückbleibt, kann man für sehr genaue Analysen jetzt bei Luftzutritt glühen und die zurückbleibende Asche von dem bestimmten Gewicht abziehen. Die salzsaure Lösung kann für sich oder in Verbindung mit Baryt etc. zur Untersuchung auf Alkalien benutzt werden, worauf hier nicht näher eingegangen werden soll.

## 2. Mangan, Zink, Kupfer, Blei.

**Mangan.** Der Gehalt an Mangan in Erzen ist von grosser Wichtigkeit. In den meisten Fällen steigt der Werth des Erzes mit dem Mangan Gehalt, nur bei der Erzeugung von grauem Eisen darf er zu einem eckmässigen Betrieb gewisse Grenzen nicht übersteigen.

a. Die Lösung des Erzes in Chlorwasserstoffsäure, in welcher alles Eisen durch Kochen mit chlorsaurem Kali oder Salpetersäure in Oxyd überführt ist, wird von dem unlöslichen Rückstande abfiltrirt und ein etwaiger grosser Ueberschuss an Säure durch Alkalien abgestumpft, dann

---

<sup>1)</sup> Vergl. Fresenius, quant. Analyse, S. 366. — <sup>2)</sup> Will man die Lösung weiter untersuchen, so kann man besser Auswaschen durch Decantiren anstellen und dann eindampfen und trocknen.

wie dies im ersten Bande S. 505 angegeben ist, Kupfer und Blei dagegen aus der salzsauren filtrirten Lösung durch Schwefelwasserstoff fällen und den Niederschlag mit kohlensaurem Natron vor dem Löthrohre reduciren, oder von den wieder gelösten Schwefelmetallen einestheils das Blei als schwefelsaures Bleioxyd durch Fällung aus der verdünnten Lösung durch Schwefelsäure, anderentheils das Kupfer durch abermalige Fällung mit Schwefelwasserstoff und Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrom als Schwefelkupfer bestimmen. In der von dem Schwefelkupfer und Schwefelblei abfiltrirten Lösung kann dann noch etwa vorhandenes Zink, nach Entfernung des Eisens durch Kochen mit essigsäurem Natron und Uebersättigung mit Essigsäure durch Schwefelwasserstoff gefällt, in Wasserstoff geglüht und als Schwefelzink gewogen werden.

### 3. Kieselsäure, Thonerde, Kalk, Magnesia.

**Kieselsäure.** In den meisten Fällen kann man es als ein für die Praxis hinlänglich genaues Resultat ansehen, wenn man den nach längerem Digeriren mit Chlorwasserstoffsäure bleibenden Rückstand als Kieselsäure betrachtet. Derselbe enthält indessen stets, wenn auch nur geringe Mengen Thonerde und noch geringere Mengen Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, sowie Alkalien und organische Substanzen. Zu genauere Bestimmung schliesst man daher das Erz mit der vierfachen Menge kohlensauren Kalinatrons im Platintiegel auf, löst mit Salzsäure, dampft zur Trockne ab und zieht Alles bis auf die Kieselsäure aus dem Rückstande durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure aus, filtrirt nach Zusatz von Wasser und wägt den geglühten Rückstand.

**Thonerde.** Die Thonerde in den Eisenerzen kann theils mit Kieselsäure fest verbunden sein, theils als sogenannte freie Thonerde das Eisenoxyd theilweise vertreten. Da es wichtig ist, ihre Menge in beiden Modificationen zu kennen, so glüht man das Erz mit der achtfachen Menge kohlensauren Natrons im Porzellantiegel ohne Schmelzung oder auch nur Sinterung eintreten zu lassen, zieht mit Wasser aus und fällt aus der angesäuerten Lösung des Natronaluminates die Thonerde durch Ammoniak. Man erhält so die freie Thonerde; genau ist diese Probe nicht, da je nach der Menge der angewendeten Soda und der Glühtemperatur auch die Silicate mehr oder weniger aufgeschlossen werden, doch giebt sie bei einem Glühen von 20 Minuten bei Anwendung von  $\frac{1}{2}$  Grm. Erz für die Praxis ausreichende Resultate. Den Gesamtgehalt an Thonerde bestimmt man auf folgende Weise:

Hat man es mit mangan- und phosphorfreien Erzen zu thun, so schlägt man Eisen und Thonerde zusammen durch Ammoniak nieder, filtrirt schnell, glüht und wägt den Niederschlag. In einer zweiten Probe bestimmt man das Eisen durch Maassanalyse, die Differenz ist Thonerde. Es fällt allerdings eine geringe Menge Magnesia mit, und falls man nicht schnell filtrirt, auch Kalk, doch sind bei gehöriger Vorsicht diese Fehler für die Praxis unbedeutend.

Wendete man zur Befreiung des Mangans Methode a. an, so benutzt man direct den aus Thonerde und Eisen bestehenden, von Mangan freien Niederschlag.

Bei Benutzung von Methode b. enthält der Niederschlag von basisch essigsauren Salzen die Thonerde. Er wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst; die Lösung übersättigt man mit kaustischem Kali, kocht in einem Platingefässe und filtrirt. Die Thonerde des mit Salzsäure angesäuerten Filtrats wird nach Neutralisation mit Ammoniak durch kohlensaures Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird geglüht und gewogen. Er enthält, falls das Erz phosphorhaltig war, neben Thonerde Phosphorsäure, die besonders bestimmt und abgezogen werden muss. Es ist zu bemerken, dass bei Anwendung dieser Methode keine Phosphorsäure bei dem Eisen zurückbleibt.

Bei Anwendung der Methode c. enthält das Filtrat nach Anwendung kaustischen Kalis die Thonerde, welche wie eben beschrieben gefällt wird. Es ist indessen hierbei nicht ausser Acht zu lassen, dass das Eisen bei dieser Methode stets Phosphorsäure zurückbehält, falls das Erz phosphorhaltig war.

**Kalk und Magnesia.** In der Lösung des Erzes, welche von Kieselsäure, Eisen, Mangan, Thonerde und Phosphorsäure bei Bestimmung der betreffenden Stoffe befreit worden war, oder welche durch Fällung mit Schwefelammonium absichtlich zu diesem Zwecke davon befreit wird, fällt man den Kalk — bei Anwendung von Schwefelammonium nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs — durch Oxalsäure bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak, filtrirt dann nach 24stündigem Absetzen, erhitzt den Niederschlag unter Zufügung von etwas kohlensaurem Ammoniak bis zu schwacher Rothgluth, um das Entstehen kaustischen Kalkes zu verhindern, und wägt den kohlensauen Kalk. — In dem Filtrat wird die Magnesia durch phosphorsaures Natron (bei Anwesenheit überschüssigen Ammoniaks) gefällt, nach 24 Stunden filtrirt, der Niederschlag mit ammoniakalischem Wasser gewaschen, geglüht, mit etwas Salpetersäure angefeuchtet, wieder geglüht und als pyrophosphorsaure Magnesia mit 36,04 Proc. Talkerde gewogen. Die Magnesiabestimmung fällt stets ungenau aus, wenn man mit Ammoniak Eisen u. s. w. gefällt hat, weil theils etwas Magnesia mit jenem fällt, theils mit der Magnesia etwas phosphorsaure Thonerde erhalten wird.

#### 4. Phosphor und Schwefel.

Es giebt kaum Stoffe, welche einen so bedeutenden Einfluss auf die Eigenschaften des Eisens haben als Phosphor und Schwefel. Es ist daher nothwendig, ihren Gehalt in den Erzen zu kennen und zwar möglichst genau, da sehr geringe Mengen oft schon von nachtheiligem Einfluss sind. Das gilt besonders hinsichtlich des Phosphors. Erze, die lange für phosphorfrei gehalten, sind in neuerer Zeit sorgfältiger untersucht wor-

1, weil sie z. B. ein den Anforderungen zur Bessemer-Stahlfabrikation sprechendes Roheisen nicht gaben und zeigten dann einen, wenn auch geringen Phosphorgehalt.

**Phosphor.** Der Phosphorgehalt wird stets in der Form von Phosphorsäure bestimmt. Es empfiehlt sich die von Fresenius erfundene Methode zu London bei den Analysen angewendete Methode wegen ihrer Einfachheit. Man kann hierzu die nach einer der oben angegebenen Methoden erhaltenen Niederschläge von Thonerde, Eisenoxyd und Phosphore benutzen, thut aber besser, eine besondere gewogene Erzmenge zu verwenden. Man löst das Erz in letzterem Falle in Chlorwasserstoffsäure, filtrirt, erhitzt das Filtrat, reducirt vorhandenes Eisenoxyd durch wefligsäures Natron, neutralisirt beinahe mit kohlen-saurem Natron und fügt essigsäures Natron im Ueberschusse hinzu, kocht die Flüssigkeit und giebt Eisenchlorid tropfenweise zu der heissen Lösung, bis der Niederschlag eine entschieden rothe Farbe hat, sammelt ihn auf einem Filter, wäscht ihn mit heissem Wasser aus, löst in Chlorwasserstoffsäure, fügt Weinsteinsäure hinzu und schliesslich Ammoniak im Ueberschusse.

Phosphorsäure wird nun durch Hinzufügung einer Mischung von Wefelsäure, Magnesia, Chlorammonium und freiem Ammoniak niederschlagen. Man lässt 24 Stunden absetzen, sammelt hierauf den Niederschlag auf einem Filter, löst ihn in Chlorwasserstoffsäure und fügt etwas Weinsteinsäure zur Lösung, schlägt abermals durch Ammoniak nieder, filtrirt, glüht den Rückstand, feuchtet ihn mit einigen Tropfen Salpetersäure an, glüht wieder und wägt<sup>1)</sup>. Die pyrophosphorsaure Magnesia enthält 63,96 Proc. Phosphorsäure.

Die Versuche von Fresenius und die im Laboratorium der Bergschule zu London angestellten<sup>2)</sup> geben hinlängliche Bürgschaft für die Genauigkeit. Man hat nur bei dem Auswaschen alle Vorsicht anzuwenden und besonders niemals zu vergessen, dem Waschwasser die nöthige Menge Ammoniak zuzufügen.

Es ist noch zu bemerken, dass Kieselsäure und Arsenik die Proben genau machen, beide müssen daher entfernt sein aus der zu behandelnden Lösung. Hinsichtlich der Kieselsäure ist das hierzu Nothwendige bereits mitgetheilt worden, Arsen muss man durch Schwefelwasserstoff fällen.

Eine zweite in vielen Fällen noch angenehmer auszuführende Methode ist die von Sonnenschein angegebene<sup>3)</sup>. Die hierzu verwendete Lösung muss nur frei von Weinsteinsäure und ähnlich wirkenden organischen Substanzen sein, was bei Eisenerzen doch in der Regel der Fall ist; sie muss concentrirt sein, kann aber freie Salze und Salpetersäure enthalten. Von Arsen- und Kieselsäure muss sie dagegen zuerst befreit

<sup>1)</sup> Vergl. Iron ores, p. 49, und Fresenius, S. 342 und 345. — <sup>2)</sup> Iron ores, 2 u. f. — <sup>3)</sup> Fresenius, S. 333.

werden. Man versetzt sie in einem Becherglase mit einer so grossen Menge in überschüssiger Salpetersäure gelösten molybdänsauren Ammoniaks, dass auf 1 Thl. Phosphorsäure etwa 40 Thle. Molybdänsäure kommen, rührt um und lässt gegen 24 Stunden an einem (nicht über 40°C.) warmen Orte stehen. Man prüft hierauf einen Theil der über dem gelben Niederschlage befindlichen Flüssigkeit für sich auf einen rückständigen Gehalt an Phosphorsäure, um sicher zu sein, Alles gefüllt zu haben oder im Gegentheil nochmals von der Molybdänlösung zuzusetzen. Man filtrirt nun, wäscht mit einer Mischung von 1 Thl. Molybdänlösung und 1 Thl. Wasser aus, löst den Niederschlag auf dem Filter in wässrigem Ammoniak, stumpft im Filtrat einen Theil des Ammoniaks durch Salzsäure ab und fällt mit einer Mischung von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammoniak, und verfährt weiter wie bei der vorhergehenden Probe. Diese Methode empfiehlt sich besonders bei Gegenwart von sehr kleinen Mengen Phosphor.

**Schwefel.** Der Schwefel ist in den Erzen entweder an Metalle (namentlich Eisen, Blei, Kupfer, Zink) oder in Form von Schwefelsäure an Kalk oder Baryt gebunden vorhanden. Man löst das Erz in Chlorwasserstoffsäure, filtrirt und schlägt die in der Lösung enthaltene Schwefelsäure durch Chlorbarium als schwefelsauren Baryt nieder, den man glüht und wägt. Den Rückstand dagegen entfernt man vom Filter, mischt ihn mit kohlsaurem Kali-Natron unter Zusatz von etwas salpetersaurem Kali und schmilzt im Platintiegel, dessen Boden man mit etwas kohlsaurem Natron bedeckt. Die geschmolzene Masse löst man in Chlorwasserstoffsäure, dampft zur Trockniss ein, feuchtet mit starker Säure an, verdünnt und filtrirt. Aus dem Filtrat bestimmt man die Schwefelsäure wie aus der ursprünglichen Lösung.

Meist kommt der Schwefel an Eisen gebunden als Schwefelkies vor und es ist hierbei zu beachten, dass wenn fein zertheilte Schwefelkies mit starker Chlorwasserstoffsäure und Eisenchlorid zusammen gekocht wird, etwas von dem letzteren sich reducirt und Schwefelsäure gebildet wird, dass ein Theil dieses Schwefels daher schon in der ursprünglichen Lösung gefunden werden kann.

---

DRITTER ABSCHNITT.

---

DIE  
E N N A R B E I T  
ODER DIE  
UNMITTELBARE GEWINNUNG  
DES  
SCHMIEDBAREN EISENS  
AUS  
DEM ERZE.

---





## Die Rennarbeit oder die unmittelbare Gewinnung des schmiedbaren Eisens aus dem Erze.

In den ältesten Zeiten wurde das Schmiedeisen und der Stahl stets unmittelbar aus Erzen dargestellt. Erst mit dem Anfang des funfzehnten Jahrhunderts begann man, wahrscheinlich zuerst im Siegener Lande, Roheisen zu erzeugen und dieses als Material für die mittelbare Darstellung des schmiedbaren Eisens zu verwenden. Nur langsam brach sich diese Methode Bahn und noch heutigen Tages giebt es in den civilisirten Staaten Europas einige Punkte, z. B. in Frankreich, Spanien und Italien, wo man die directe Methode oder die Rennarbeit, wie man sie zu nennen pflegt, beibehalten hat. In den Ländern Asiens, z. B. Indien, Borneo, und Afrikas, z. B. Madagaskar und dem Inneren dieses Continents, wo sich die Eisenindustrie im Volke selbst, ohne von Fremden eingeführt zu sein, entwickelte, ist noch fast ausnahmslos die Rennarbeit in Anwendung, aber auch in den Gegenden hat sich diese Arbeit der Eisengewinnung eingebürgert, welche erst in neuerer Zeit von Europa aus die Anregung zur Industrie überhaupt erhielten, so Nord-Amerika, woselbst z. B. in Vermont und New-Jersey in den Vereinigten Staaten die Rennarbeit noch heutigen Tages in Ausübung steht <sup>1)</sup>. Während so im Allgemeinen die unmittelbare Darstellung des Roheisens stets einen niedrigeren Zustand der Entwicklung in der Eisenindustrie andeutet, hat man doch auch unter mehr ausgebildeten Verhältnissen bis zur Gegenwart versucht, den scheinbar schneller zum Ziele führenden Weg mit den vervollkommenen technischen und chemischen Hilfsmitteln von Neuem zu beschreiten, ausgehend von der Ansicht, dass es zweckmässiger sein müsse, die Reduction des Eisenoxyds der Erze allein zu bewirken, als erst dies reducirte Eisen mit Kohlenstoff zu sättigen und dann durch einen zweiten Process den Kohlenstoff wieder zu entfernen. Warum

---

<sup>1)</sup> Nach Americ. Polytechn. Journ. 1853. p. 433 waren im Jahre 1853 in New-York 200 dazu benutzte Oefen und Feuer, in den übrigen Staaten eben so viele in Betrieb. Seit jener Zeit hat die indirecte Methode auch hier immer mehr um sich gegriffen und jene verdrängt.

indessen alle diese Bemühungen mit wenigen nur für specielle Fälle anwendbaren Ausnahmen scheiterten, das wird sich aus der Betrachtung und Vergleichung der älteren und neueren Rennarbeiten ergeben, und daher hat dieser Abschnitt auch nicht nur den Zweck, Methoden zu schildern, die von Jahr zu Jahr mehr von der Erde verschwinden oder höchstens in bisher gänzlich uncivilisirten Ländern neu entstehen, und dadurch die historische Entwicklung der Eisenindustrie abzuspiegeln, sondern er hat auch den weiteren Zweck, vor vergeblichen Versuchen zur Rückkehr in derartige Zustände zu warnen und die Ursachen zu erläutern, warum die gegenwärtig in Europa allgemeine Methode der mittelbaren Schmiedeisendarstellung die richtige und für die Zukunft beizubehaltende ist.

### Die älteren Rennarbeiten.

Die ältere Art der Darstellung des Schmiede Eisens unmittelbar aus den Erzen erfordert nur sehr einfache Apparate, einen niedrigen Ofen oder einen Heerd und ein Gebläse. Obwohl das Verfahren in Oefen wie in Heerden sehr gleich ist, so liegen doch beiden Arbeiten etwas verschiedene chemische Principien zu Grunde. Es werden nur reine und reiche Erze benutzt und als Brennmaterial beinahe ohne Ausnahme Holzkohle. Das Product ist eine Masse von schmiedbarem Eisen, oft indessen nicht reines Schmiedeisen, sondern Stahl, oder eine Mischung von Schmiedeisen mit Stahl, ja mit Roheisen. Der erhaltene Eisenklumpen wird zu einem mehr oder weniger parallelipedischen Stücke ausgehämmert und dieses, nachdem es zertheilt ist, zu Stäben ausgereckt. Man nennt ihn in dem Zustande, in welchem er aus dem Feuer kommt, Frischstück, auch kurzweg Stück, oder Wolf, wendet dafür indessen auch die ursprünglich nur für die auf mittelbarem Wege erzeugten Eisenstücke gebräuchlichen Namen Luppe oder Deul an. Im Englischen heisst er lump oder ball. Nach dem Hämmern wird der Wolf Kolben, englisch bloom genannt, ein Wort, welches von dem sächsischen Ausdruck blōma (Metall, Masse, Klumpen) abgeleitet ist. Die einzelnen Stücke, in welche der Kolben dann zerschroten wird, heissen Schürbeln oder Schirbeln, in manchen Gegenden auch Masseln, werden indessen auch oft als Kolben bezeichnet. Die Oefen, in welchen diese Arbeit ausgeführt wird, heissen demgemäss auch im Deutschen Stück- oder Wolfsöfen, im Englischen bloomeries<sup>1)</sup>, während man die Heerde zwar im Englischen ebenso bezeichnet, aber im Deutschen nach der Benennung der Arbeit (des Rennens) Rennheerde oder auch wohl Luppenheerde nennt. Hinsichtlich der Grösse der Production kann man diese Methode nirgends mit der mittelbaren vergleichen.

<sup>1)</sup> Contributions to Literature, Historical, Antiquarian and Metrical. By Mark Antony Lower, M. A., F. S. A. London 1854, p. 117. Der Ausdruck bloom ri kommt oft im Domesday vor.

## I. A s i e n.

1. Eisenerzeugung in Indien <sup>1)</sup>.

Die Hindus scheinen die Darstellung des Schmiede Eisens aus Erzen in den kühnsten Zeiten ausgeführt zu haben, wenigstens lässt sich darauf schließen, dass sie an verschiedenen Orten Indiens finden; und trotzdem sind ihre Vorrichtungen so einfach und ihre Arbeiten hinsichtlich ihrer Ausdehnung so kleinlich, dass es scheint, als hätten sie im Laufe der Zeit gar keinen wesentlichen Fortschritt gemacht. Die Oefen sind oft nicht grösser als ein Blumen- und Stunden angestrengtester Arbeit werden erfordert, um einige hundert Pfunde Eisen zu erzeugen; und dabei ist doch der Preis, zu welchem dieses Metall verkauft wird, erstaunlich niedrig. Die Arbeiter gehören zu den untersten Kasten und ihre Beschäftigung wird als entwürdigend angesehen. Nichtsdestoweniger ist es ein tüchtiger und brauchbarer Menschenschlag, freilich ausserordentlich arm und kaum so viel leistend, als nöthig ist, um Leib und Seele zusammenzuhalten.

Die Erze, welche benutzt werden, sind Magneteisenstein, und reiche, braune und braune Glasköpfe. Nach Capitän Campbell soll bei den Inseln in Goomsoor auch Eisenglanz verarbeitet werden <sup>2)</sup>.

Brauneisenerze scheinen vorwiegend benutzt zu werden. Man zerlegt sie zu erbsengrossen Stücken und siebt den hierbei fallenden Erzsand sorgfältig ab, um ihn fortzuwerfen.

Was das Brennmaterial betrifft, so zieht man hartes Holz, wie Thekaka (*teak*) und Acacie (*babool*, *Acacia Arabica*) für Holzkohle vor, nach Madras liebt man am meisten ein Sâl (*Shorea robusta*) genanntes Holz, das man es haben kann. Hat man keins von diesen Hölzern, so giebt sich auch mit irgend einer anderen Art zufrieden und benutzt sogar in einzelnen Orten Bambus. Die erzeugte Holzkohle zerbricht man in massig grosse Stücke und siebt den Staub gut ab.

Der Schmelzprocess variirt etwas in den verschiedenen Districten, sowohl nach localen Gewohnheiten, theils in Folge der Fortschritte, welche, wo die Bevölkerung am dichtesten ist, gemacht worden sind.

<sup>1)</sup> Unter den zahlreichen Quellen zu dem Folgenden sind hervorzuheben theils Verke: Dalrymple's Oriental Repertory 1808. 2. p. 488, veröffentlicht von der britischen Ostindischen Compagnie, und A Journey from Madras through the Districts of Mysore, Canara und Malabar, von Francis Buchanan, M.D. 1807, 1811, theils die Mittheilungen des Herrn Howard Blackwell, welcher als Geognost die Eisen- und Kohlenschätze Indiens untersuchte, zugleich der Verfasser des Report of the Examination of the Mineral Districts of the North Indian Government, gedruckt als Nr. 144, New Series of Selections from the Records of the Government, und jetzt Director der Kohlengruben in dem genannten District. — <sup>2)</sup> Calcutta Journ. of Nat. Hist., aus Appendix to the Report of the Government Central Museum of Madras 1856. p. 12.

Die Oefen lassen sich in drei Arten theilen, deren erste an der Westküste Indiens angewendet wird, in den westlichen Ghâts und meist auch im Deccan und Carnatien und welche die roheste Ofenform darstellt. Sie findet ihre Anwendung eben zwischen den am wenigsten civilisirten Districten unter den das Hügelland bewohnenden Volksstämmen. Die zweite und dritte Art wird in Mittel-Indien und in den nordwestlichen Provinzen angewendet, erstere gleicht der einfachsten Form der Catalonischen Feuer, letztere der der Stücköfen Europas; beide sind weit vollkommener als die Oefen der Westküste, namentlich auch in Bezug auf ihre Productionsfähigkeit.

Als Gebläse dienen Balgen von ganz anderem Aussehen, als dem für einen Europäer gewohnten. Die Balgen bestehen nämlich meistentheils aus der Haut eines Böckleins oder einer Ziege, welche dem Thiere abgezogen worden ist, nachdem nur der hintere Theil aufgeschnitten war; die den Beinen entsprechenden Oeffnungen werden zugenäht, in die Halsöffnung dagegen wird eine Düse aus Bambus eingesetzt, während das Schwanzende quer abgeschnitten ist, um, nachdem die Kanten zusammengefasst sind, einen langen geraden Schlitz zum Einlassen der Luft zu bilden. An den beiden Rändern dieses Schlitzes, obwohl nicht in ihrer ganzen Länge, sind nach Aussen zu Stücke gespaltenen Bambusrohres befestigt, vermöge deren die Oeffnung sich leicht erweitern oder schliessen lässt und die Wirkung eines Ventils erhält. Die Haut muss durch Einreiben mit Oel oder Buttermilch sehr geschmeidig gemacht werden. Jeder Ofen erhält wenigstens zwei solcher Balge, die von Einem Manne bewegt werden. Dieser letztere sitzt mit gekreuzten Beinen auf der Erde zwischen jenen und bearbeitet sie abwechselnd, um so einen ununterbrochenen und regelmässigen Windstrom zu erzielen. Das Verfahren ist folgendes: Um einen Balg zu füllen, lässt er den unteren Rand des Schlitzes herabsinken und hebt den oberen mittelst eines um seine Hand geschlungenen Lederriemens. Dann, nachdem die Luft den Balg vollständig erfüllt und ihm die Form eines konischen Sacks gegeben hat, fasst er schnell den unteren Rand, schliesst das Ventil und wirft sich mit seiner ganzen Wucht auf den aufgeblasenen Balg, wodurch er die darin enthaltene Luft zum Austritt aus der Düse und zum Eintritt in den Ofen zwingt. Grosse derartige Balgen werden aus Büffelhaut gefertigt; sie unterscheiden sich dann nur dadurch von den beschriebenen, dass die Bambusstreifen an einem Ende des als Ventil dienenden Schlitzes gleichsam zu einem Charnier zusammengeheftet werden und sich nur an der anderen Seite, wo sie über die Breite der Haut hinaus als Handhaben verlängert sind, öffnen lassen. Ein solcher Balg erfordert indessen für sich allein einen Mann zur Bedienung.

Eine andere Art Balgen wird auf folgende Weise angefertigt: Das offene Ende des Felles wird in der Weise zusammengefasst, dass die Kante der einen Seite lappenartig etwa 4 Zoll über die andere greift. Die obere und untere Ecke wird zusammengeinäht, so dass nur ein Schlitz

von etwa 9 Zoll offen bleibt. Wird nun der Balg mit Luft gefüllt und zusammengedrückt, so legt sich der innere überstehende Lappen dicht gegen den äusseren und verhindert hier den Austritt des Windes. Jeder Balg wird von einem Manne bedient, welcher ihn in seinen Schooss nimmt und mit seinem rechten Elbogen und Unterarm zusammenpresst, während er zugleich seine Arbeit unterstützt durch das Ergreifen einer ledernen Handhabe, die an der Stelle, wo das Thier einst seinen Schwanz hatte, befestigt ist. Damit sich der Balg leicht wieder füllen lasse, ist ein Stück Strick, welcher um einen etwa einen Fuss hinter des Arbeiters Elbogen in die Erde getriebenen Pflock geschlungen ist und die Haut stets zu ihrer ganzen Länge ausgespannt erhält, an der unteren Ecke des Hintertheils befestigt und ausserdem eine Lederschlinge an dem äusseren übergreifenden Lappen angebracht, durch welche der Arm des Mannes geht, so dass dieser durch ein Heben des Ellbogens das Ventil öffnen kann. Da der Balg durch seine Befestigung an der Düse und an dem beschriebenen Pflocke in einer Richtung ausgespannt ist, so hat der Arbeiter nur an der ledernen Handhabe die Haut in die Höhe zu ziehen, wobei sie im Querschnitt eine dreieckige Form zeigt, und zugleich mit seinem Ellbogen das Ventil zu öffnen, um der Luft freien Eintritt zu gestatten. Jetzt wird die Haut wieder zusammengequetscht, indem die Hand vorwärts, gegen den Befestigungsstrick presst, wodurch das Ventil sehr vollständig und gut geschlossen und dem Winde beinahe jeder Ausgang hierdurch verwehrt wird. Da man mit zwei Balgen arbeitet, die in dieselbe Düse münden, so wird beim Zusammendrücken des einen stets eine gewisse Menge Wind auch in den zum Ansaugen der Luft geöffneten anderen geblasen, ein Mangel, welcher sich leicht durch ein kleines Ventil hätte beseitigen lassen <sup>1)</sup>.

In Orissa und einigen anderen Orten Bengalens sind Gebläse von sehr verschiedener und weit sinnreicherer Construction in Gebrauch, welche weiter unten beschrieben werden sollen. Auch finden sich im Indischen Museum zu London kleine einfachwirkende Gebläsecylinder aus Holz, deren Kolben mit Federn gelidert ist. Man wird sehen, dass derartige Vorrichtungen besonders in Borneo, und in noch vollkommneren Einrichtungen, nämlich doppeltwirkend, in China in Gebrauch sind. Schliesslich befinden sich in dem genannten Museum auch sehr sinnreich ganz aus Blättern construirte Gebläsevorrichtungen.

Das Gezähe <sup>2)</sup> ist ziemlich dasselbe bei allen Indischen Oefen. Der Amboss besteht aus Schmiedeisen, ist sehr klein, quadratisch und ohne das Horn (*beak*) unserer Ambösse, statt dessen ein besonderes Werkzeug

---

<sup>1)</sup> On the Manufacture of Bar-Iron in Southern India. By Capt. H. Campbell. Appendix to the Report on the Government Central Museum, Madras. Madras, 1856, p. 13. Aus dem Calcutta Journal of Natural History. — <sup>2)</sup> So nennt man das gesammte Arbeitszeug, die Werkzeuge (engl. tools), welche bei einem hüttenmännischen Betrieb in Anwendung kommen.

angewendet werden muss. Die Hämmer, Zangen etc. unterscheiden sich nicht wesentlich von den in Europa gebrauchten.

**Erste Ofenart.** Die Oefen der ersten Art variiren etwas in Größe und Form, aber das Grundprincip ihrer Construction und die Arbeitsmethode sind bei allen gleich. In seiner einfachsten Form (unter den Hügelbewohnern der Ghâts) ist ein solcher Ofen nur zwei Fuss hoch und giebt  $4\frac{1}{2}$  bis  $5\frac{1}{2}$  Pfund Eisen pro Charge, während er in mehr entwickelter Gestalt (im Deccan) oft 4 Fuss Höhe erreicht und gegen 30 Pfund Eisen pro Charge producirt. Sein horizontaler Querschnitt ist kreisrund. Der Durchmesser am Boden oder im Heerde schwankt zwischen 10 und 15 Zoll, und an der Gicht zwischen 6 und 12 Zoll. Er wird ganz und gar von sorgsam gebranntem Thon gebaut. Bei dem Gebrauch wird der untere Theil schnell abgenutzt und muss beständig mit frischem Thon ausgesetzt werden. Der Boden des Ofens hat zwei Oeffnungen, durch deren eine der Wind einströmt, durch deren andere die erzeugte Schlacke und das Eisen entfernt werden. Nach Blanford wird dagegen bei den meisten Oefen (wenigstens bei allen, die er in Bengalen und Carnatien gesehen) die Schlacke zwar durch eine besondere Oeffnung abgelassen, das Eisen aber durch dieselbe herausgeholt, durch welche vorher der Wind eingeführt wurde.

Die Schmelzoperation wird folgendermaassen ausgeführt: Ist der Ofen neu gebaut, so wird er sorgfältig durch ein darin einige Stunden lang unterhaltenes Feuer getrocknet. Zwei thönerne Röhren oder Formen von etwa 12 Zoll Länge und 1 Zoll lichtigem Durchmesser werden neben einander in die Oeffnung an der Vorderseite des Ofens gelegt, so dass sie 2 bis 3 Zoll in das Innere desselben hineinragen und etwa 3 bis 4 Zoll vom Boden abstehen. Mit jeder dieser Formen wird ein Balg verbunden. Der übrigbleibende Theil der Oeffnung wird dann mit Thon verschmiert und die zweite Oeffnung auf dieselbe Weise geschlossen. Hierauf wird der Ofen fast halb voll Holzkohle geschüttet und nachdem darauf Feuer geworfen, bis zur Gicht mit demselben Brennmaterial gefüllt. Jetzt lässt man das Gebläse an. Die Schmelzer legen grosses Gewicht auf das Feuerfangen in einer bestimmten Höhe oberhalb der Formen, damit bei seinem langsamen und allmähigem Niedergang eine kleine Menge Holzkohlen auf dem Boden des Ofens unverbrannt bis beinahe zum Ende der Operation verbleibe.

Sobald man ein Nachsinken der Holzkohle an der Gicht des Ofens bemerkt, werden abwechselnde Chargen von Erz und Holzkohle aufgegeben, bis die hinlängliche Menge Erz verbraucht ist, worauf das Gebläse so viel wie möglich verstärkt und bis zum Schluss der Operation so erhalten wird. Bald erscheint Schlacke im Heerd, und wenn diese bis zu den Formen steigt, so wird sie abgestochen, indem ein kleiner Stab durch die betreffende, bis dahin verschmierte Oeffnung gestossen wird. Uebrigens aber bleibt der grösste Theil der Schlacke im Ofen zurück und wird erst schliesslich mit dem Eisen entfernt. Nach 4 bis 6 Stunden ist

eine Charge vollendet und nun wird die kleine Menge erzeugten Schmiedeisens sammt Schlacke und unverbrannter Holzkohle herausgezogen, nachdem zu diesem Zweck ein Theil der Ofenwand ausgebrochen worden ist. War die Operation gut geführt worden, so ist das Eisen heiss genug, um sofort in einen recht gesunden Kolben gehämmert werden zu können, wobei eine dicke, zähe Schlacke ausgepresst wird, aber zuweilen ist es zu kalt für diese Arbeit und dann muss es nochmals erhitzt werden, was in einem offenen Holzkohlenfeuer geschieht.

Da beim Ende jeder Charge ein grosser Theil der Ofenwand fortgenommen werden muss, um das Eisen herausholen zu können, so wird hierbei viel Zeit verloren und durch die Abkühlung des Ofens viel Brennmaterial verschwendet. Daher kommt es, dass gewöhnlich in einem Ofen täglich nicht mehr als zwei oder drei Chargen gemacht werden können.

In den Districten, wo diese Ofenart betrieben wird, ist gewöhnlich an Arbeitstheilung nicht zu denken. Es sammelt vielmehr dieselbe Familie das Erz, brennt die Holzkohle und macht das Eisen, welches sie nachher auch in solche Artikel verarbeitet, als die Dorfbewohner verlangen. Oft ziehen die Schmelzer im Lande umher, von Dorf zu Dorf, und setzen da ihren Ofen auf, wo sich ein Begehr nach Eisen findet, während gleichzeitig Erz und Holzkohle in hinreichender Menge zu erlangen ist.

Als ein besonderes Beispiel für den Betrieb eines Ofens dieser Art, versehen mit einem eigenthümlichen Gebläse, auf welches schon weiter oben verwiesen wurde, möge hier die Beschreibung eines früheren Schülers des Verfassers, M. T. Blanford, jetzt bei der geologischen Staatsbehörde von Indien angestellt, Platz finden, welche das Eisenschmelzen in Orissa, einem Orte Nieder-Bengalens, behandelt:

Die Form des Ofens, welche die nachfolgenden Figuren 15 bis 21 (S. 494 bis 496) darstellen, ist die bei den Mehals in Orissa gebräuchliche, kann indessen mit geringen Modificationen als typische für die allgemein von den Eingeborenen Nieder-Bengalens angewendete betrachtet werden. Der Ofen, von dem die Skizzen genommen wurden, befand sich im Dorfe Kunkera<sup>1)</sup>, welches wie alle solche Dörfer in diesem Theile Bengalens, ausschliesslich von Eisenhüttenleuten bewohnt wird und sich von den ackerbautreibenden Dorfschaften der Umgegend durch Schmutz, Armuth und Elend der Bewohner unterscheidet. Die Eisenhüttenleute von Orissa und wie es scheint von ganz Bengalen bilden eine von den Ackerbauern verschiedene Classe, welche in der That zu jenen Stämmen der ursprünglichen Landesbewohner gehört, die sich unter verschiedenen Namen in allen hügeligen Gegenden der Halbinsel finden und von unseren Ethnologen als die entarteten Ueberbleibsel der ursprünglichen Tamul-Race betrachtet werden. In Orissa giebt es mehrere solche Stämme von verschiedenen Bildungsgraden, die Eisenschmelzer von Talcheer und den

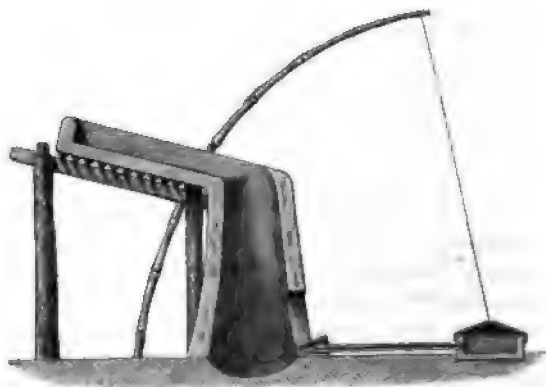
<sup>1)</sup> Vergl. Mem. Geol. Surrey, India, Part. I, p. 60, 65 etc.



benachbarten Districten aber gehören zu dem **ausgebreiteten Stamme der Kols, Coles oder Kulis**. Sie sind noch jetzt in **gewissem Maasse Nomaden**, da sie an einem Orte nur so lange bleiben, als in der Nachbarschaft genug Erz und Holz vorhanden ist. Beginnt dies zu fehlen oder ereignet sich etwas, was diesen abergläubischen Gemeinden als böses Omen erscheint, wie dies oft vorkommt, so siedeln sie sich und ihre Habe an einen günstigeren Platz um und arbeiten wie zuvor weiter. Die heftigen Regengüsse und die aufschliessenden Binsen verwischen bald die Spuren des verlassenen Dorfes bis auf die grossen Schlackenhaldden, welche für Jahrhunderte als Denkmäler einer auf niederer Stufe stehen gebliebenen Kunst ausharren. Solche Schlackenhaufen finden sich oft in binsenreichen Districten, wo seit Menschengedenken keine Eisenindustrie getrieben worden ist.

In dem durch die Skizzen veranschaulichten Ofen sind die einzigen wesentlichen, d. h. allen Oefen zu Orissa eigenen Theile der cylindrische Schacht und das Gebläse. Der geneigte thönerne Trog zum Aufgeben des Materials mit seinen Stützen von Holz und Bambus findet sich nur in wenigen anderen Dörfern wieder. Der Ofen selbst zeigt die roheste Bauart. Er wird aus einem sehr eisenschüssigen Sandboden der Gegend hergestellt, welcher angefeuchtet, durchgeknetet und gewöhnlich durch eine Art Skelett von Latten aus einem biegsamen Holz unterstützt wird, wie dies aus den Durchschnitten Fig. 15 und 17 und der Ansicht Fig. 16 ersichtlich ist. Die Form schwankt zwischen der eines mehr oder weniger

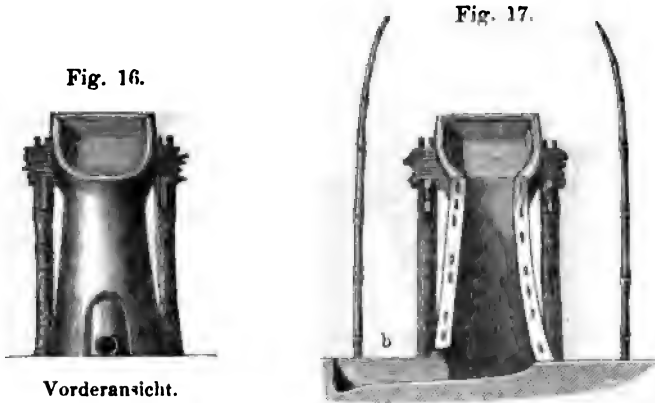
Fig. 15.



Verticaler Durchschnitt durch die Mitte eines Balges.

kreisrunden Cylinders bis zu der eines ziemlich spitzen Kegels. Die Wände sind entweder gleichförmig stark (etwa 3 Zoll) oder unten etwas stärker. Die Höhe beträgt im Allgemeinen 3 Fuss, der mittlere innere Durchmesser etwa 1 Fuss, indessen wechseln alle diese Dimensionen je nach der Kenntniss des Arbeiters oder wohl noch wahrscheinlicher nach

der jedesmaligen örtlich hergebrachten Gewohnheit. Am unteren Theil des Ofens befinden sich zwei Oeffnungen, eine vorn, etwa 1 Fuss hoch



Vorderansicht.

Verticaler Durchschnitt nach a b, Fig. 19.

und etwas geringer in Weite als der innere Ofenraum, durch welche, wenn das Schmelzen einer Charge vollendet ist, die erzeugte Masse schwammigen Eisens herausgezogen wird, und welche während des Schmelzens wohl verschmiert ist, nachdem die kleine konische Form am Boden derselben eingesetzt worden war. Diese Form ist gewöhnlich aus demselben Material wie der Ofen angefertigt, nämlich aus rothem thonigem Sand, welcher mit Hand in die erforderliche Gestalt gebracht ist, während zuweilen gar keine andere Form angewendet wird, als ein Klumpen feuchten Thones, mit einem Loche darin, in welches die Bambusdüsen, die mit den Balgen verbunden sind, gesteckt werden<sup>1)</sup>. Die zweite Oeffnung ist kleiner und an einer Seite, rechtwinklig gegen die erste angebracht, grösstentheils unter der Oberfläche des Erdbodens, so dass sie eine Verbindung zwischen dem inneren Ofenboden und einem kleinen Graben bildet, in welchen die Schlacke fliesst, wie man in Fig. 17, 18 und 19 (a. f. S.) (b) bemerkt. Die Schlacke sickert stetig durch einen kleinen Haufen Holzkohle hindurch, da die Ofensohle etwas gegen diese Oeffnung geneigt ist, und erstarrt ausserhalb des Ofens zu blasigen Kuchen, welche gelegentlich von dem Arbeiter mit einer Zange entfernt werden.

Der geneigte Trog auf der Rückseite des Ofens wird, wie bereits oben bemerkt, nur sehr local angewendet. Er ist aus demselben Material wie der Ofen hergestellt, welches in die passende Form geknetet und durch eine Lage von Bambuslatten auf einem hölzernen Rahmwerk unterstützt wird. Er dient zum Aufhäufen eines Kohlenvorrathes, welcher nach Bedarf in den Ofen gebracht wird.

<sup>1)</sup> Vergl. p. 16 des Report on Coal and Iron of Cuttack.

Balges mit einem Holzknebel versehen ist, um sein Herausverhindern, während das andere Ende an eine gebogene, fest neben dem Ofen befestigte Bambusstange gebunden ist. Dieser wirkt als Feder und zieht den Strick und folglich die Haut des Balges so hoch als möglich, während die Luft neben dem Loch das Loch in den Hohlraum tritt. Ist der Balg so gefüllt, rückt der Arbeiter seinen Fuss auf die Haut, schliesst dabei mit der Hand das Loch in deren Mitte und presst mit dem ganzen Gewicht seiner Hand die Haut hinab und die Luft hinaus. Letztere nimmt ihren Weg durch ein Bambusrohr, welches den Balg mit der Form des Ofens ausfüllt und so die Luft durch den Ofen hindurchsetzt. Zugleich zieht er den Bambusstock an derselben Stelle, an welcher der Arbeiter seinen Arm niederlegt. Es sind nun zwei derartige Balge neben dem Ofen aufgestellt, welche, vermittelt Bambusröhren mit derselben Form ausgesetzt, die Luft beim Drucke des einen oder des anderen Balges abwechselnd und ziemlich ununterbrochen in den Ofen liefern<sup>1)</sup>. Die obenstehenden Skizzen, obwohl hinsichtlich der Sauberkeit der Zeichnung idealisirt, geben doch die richtigen und genauen am Original nach der Maasse. Der Eingeborene sieht freilich viel zu verständlich aus für einen wirklichen Kuli aus.

Die zweite Ofenart. Die zweite Ofenart wird in Central-Indien und westlichen Provinzen benutzt, wo Industrie aller Art weit verbreitet ist als in den vorher beschriebenen Districten ist.

Neben sich die Eisenhüttenleute in Dörfern vereinigt, deren Tätigkeit natürlich nach dem Vorkommen von Erz und einem für die Tätigkeit geeigneten Holze richtet. In den grösseren Dörfern ist meist eine durchgeführte Arbeitstheilung; Bergleute, Köhler, Schmiede bilden verschiedene Classen. Das Eisen wird zum Verkauf in beträchtliche Entfernungen von dem Orte des Erzes gesendet.

Beschreibung von dieser zweiten sowohl als von der dritten Ofenart nach Beispielen aus Tendukera gegeben, welches wahrscheinlich die beste Eisenhüttenstadt Indiens ist und 50 bis 60 Schmelzöfen

Die zweite Ofenart nun besteht in einem Wall von gut gebranntem Lehm, in welchem sich eine oder mehrere (bis drei), in passenden Entfernungen von einander angelegte, cylindrische Schächte befinden, jeder 18 Zoll im Durchmesser,  $2\frac{1}{2}$  Fuss tief, am Boden mit zwei an gegenüberliegenden Seiten versehen.

Wie Erz und Kohle vorbereitet und der Ofen in Betrieb gebracht wird, weicht von der oben beschriebenen nicht ab. Ist der Ofen mit Erz gefüllt und das Gebläse angelassen, so wird Erz und

---

<sup>1)</sup> Gebläseapparat war auch von Robert Rose in the Gleanings of Europe, October 1831, Calcutta, abgebildet und zu Amdeah bei Sambhalpur vorkommt.

über dem Boden sitzend, erzeugt. Erz und Holzkohle, in den oblongen Ofen auch Holz und Holzkohle, werden nun abwechselnd aufgegeben und das Schmelzen dauert in dieser Weise 12 bis 16 Stunden. Eine beträchtliche Menge Schlacke wird von Zeit zu Zeit abgestochen, indem ein Eisenstab durch die erwähnten Löcher in der Bodenplatte in den inneren Ofenraum gestossen wird. Man fängt bei dieser Operation mit den untersten (also hintersten) Oeffnungen an und geht nach und nach zu den obersten (also vordersten) über. Diejenigen, aus denen die Schlacke abgestochen ist, werden wieder mit Thon verschlossen, wenn das sich auf dem Boden ansammelnde Eisen dieselben erreicht. Wenn die Formen ganz fortgebrannt sind, was der Fall ist, wenn das Eisen bis zu ihrem Niveau aufgestiegen ist, so wird das Schmelzen als vollendet angesehen und die Bodenplatte mit einem Eisenstab entfernt, worauf die Eisen- und Schlackenmasse aus dem Ofen herunterfällt. Der Wolf wiegt meist 150 bis 180 Pfund und ist daher zu gross, um im Ganzen gehämmert zu werden. Er wird deshalb mit einem scharfen Setzeisen (*sledge*) eingehauen, so dass er sich nach dem Erkalten in vier Stücke zerbrechen lässt. Gewöhnlich ist es ein Gemenge von Schmiedeeisen und Stahl, deren Verhältniss zu einander mehr von der Erzgattung als von der Leitung des Ofenganges abhängen soll. Uebrigens aber wendet man, wenn absichtlich Stahl erzeugt werden soll, mehr Holzkohlen und schwächeren Wind an. Es mag hier noch erwähnt werden, dass die Stahltheile, welche auf dem Bruche dasselbe Ansehen zeigen, wie der aus schwedischem Eisen dargestellte Cementstahl, sorgfältig ausgesucht und gesammelt, in einem Holzkohlenfeuer rothglühend gemacht und in kleine Stückchen zerhauen werden, welche man zu Schneidewerkzeugen etc. verarbeitet. Will man indessen keinen Stahl, sondern nur Eisen erzeugen, so werden die sämmtlichen Theile des Wolfs (die Schirbeln) in Schweisshitze gebracht und zu Stäben ausgereckt, wodurch sie vollständig jedes stahlartige Aussehen verlieren. Zuweilen bilden sich in dem Ofen zum grossen Missvergnügen des Schmelzers auch geringe Mengen Roheisen, welche sich sehr schwer von dem übrigen Eisen trennen lassen. Man giebt in diesem Falle der zu hohen Temperatur, welche der Ofen angenommen hatte, die Schuld.

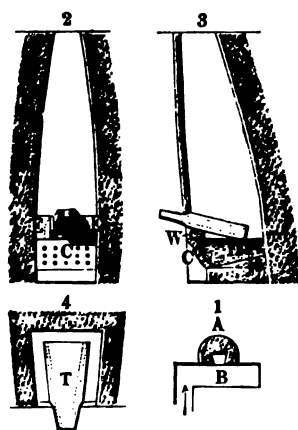
Zu dieser dritten Art gehört offenbar auch ein von Aikin in einem Manuscript des Majors Franklin geschilderter Ofen, dessen ausführliche Beschreibung die nebenstehenden Skizzen überflüssig machen dürften <sup>1)</sup>.

Fig. 22, 1 (a. f. S.) ist ein Grundriss. *A* stellt den Ofen dar, welcher aus grossen ungebrannten Ziegeln gebaut und mit Thon ausgesetzt ist. *B* ist ein 3 Fuss tiefer, mit einer Rampe, welche der Pfeil andeutet, versehener Graben — Fig. 22, 2 ist eine Vorderansicht, Fig. 22, 3 ein verticaler Durchschnitt, Fig. 22, 4 zeigt die obere Ansicht der Form (*T*),

<sup>1)</sup> Illustrations of Arts and Manufactures, by Arthur Aikin, London 1841, p. 289.

welche aus zwei divergirenden thönernen Röhren, die in einer Masse von getrocknetem Thon eingeformt sind, besteht. *H* ist der Bodenstein aus Sandstein oder einer anderen harten und schwer schmelzbaren Gesteinsart; seine Oberfläche neigt sich nach vorn. *C* ist eine thönerne Platte, mit zahlreichen Durchbohrungen, die je nach dem Ofengange geöffnet bleiben oder geschlossen werden. *W* stellt einen Thonkeil dar, um das Stechen (die Neigung, *dip*) der Form zu stellen. *EE* sind Platten von gebranntem Thon oder dicke Ziegel, welche den Raum an der Vorderwand ausfüllen, welcher neben der Form offen bleibt. *D* ist eine Masse aus Kuhdünger und Häcksel. Jeder Ofen hat zwei Balgen, welche vor

Fig. 22.

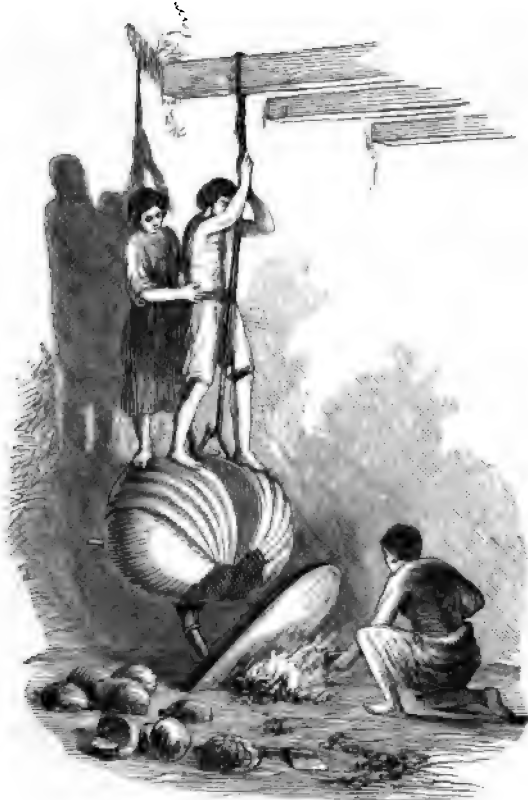


der Vorderwand in passender Höhe über dem Erdboden befestigt sind. Die Form wird an ihrer Stelle durch eine verticale Stange gehalten, welche sie mit ihrer unteren Seite herabdrückt, während ihr oberes Ende in einen Eisenring gehakt ist, welcher zwischen zwei seitlichen Pfosten angebracht ist. Die Gesamthöhe des Ofens schwankt zwischen  $4\frac{1}{3}$  bis  $8\frac{1}{3}$  Fuss und sein Durchmesser ist im weitesten Theile 1 Fuss bis 3 Fuss 10 Zoll. Wie man sieht, neigt sich die Rückwand des Ofens bedeutend nach vorn und dies soll eine wesentliche Bedingung seiner richtigen Construction sein.

Alle Schlacken enthalten runde Eisenkörnerchen, welche durch Pochen und Waschen wieder gewonnen und an Stelle von Bleischrot benutzt werden.

Zwei Schmelzmethoden, welche nicht unwesentlich von den bisher geschilderten abweichen, mögen als eine Vervollständigung des Geschilderten hier ihren Platz finden. Die Mittheilung über die erste rührt von Dr. Hooker, welcher eine kurze Bemerkung über das Eisenschmelzen im Nonkreem-Thal der Khasia-Berge veröffentlicht hat. Das Erz ist hiernach Eisensand (Magneisen?), welcher in einem groben röthlichen, aus der Zerstörung eines weichen, in der Nähe brechenden Granites hervorgegangenen Sande zerstreut vorkommt und durch übergeleitetes Wasser von den unhaltigen Theilen befreit wird. Das Erz muss sehr reichlich vorhanden sein, da das Land überall von Waschgräben durchzogen ist, und einige grosse Sümpfe nur für diesen Zweck aufgestaut sind. Das Schmelzen wird in sehr primitiv angelegten Holzkohlenfeuern vollführt, die ihren Wind aus kolossal, doppelt wirkenden Balgen erhalten. Diese letzteren werden von je zwei Personen getreten, wie es Fig. 23 veranschaulicht. Weder Oefen noch Flussmittel werden

bei der Reduction angewandt. Das Feuer wird an der einen Seite eines aufrecht gestellten, einem Grabmal ähnlichen Steines, welcher unten Fig. 23.



Eisenfeuer in den Khasia-Bergen.

mit einem kleinen halbrunden Loch versehen ist, angezündet. Mit der kleinen Oeffnung sind durch ein gegabeltes Bambusrohr die beiden schwebend aufgehängenen Balgen verbunden. Das Erz wird zu zweif Faustgrossen Metallstücken mit runzlicher Oberfläche verblasen, welche nachher zerbrochen werden, um ihre Reinheit beurtheilen zu können <sup>1)</sup>.

Hätte Hooker nicht diese Beschreibung seiner Skizze beigefügt, so hätte man annehmen können, letztere solle nur ein Holzkohlenfeuer zum Schmelzen des Eisens behufs des Ausschmiedens in andere Formen darstellen. Eine nähere Beschreibung der Balgen wäre auch wohl interessant gewesen. Nach der Skizze zu urtheilen, scheinen sie durch die Füsse allein betrieben zu werden, indem während der eine zusammengepresst wird, der andere sich füllt und sich so ein ununterbrochener

<sup>1)</sup> Himalayan Journals. London 1854. 2. p. 310.

Luftstrom erzeugt. Die niedliche Inderin (Fig. 23) dürfte wohl nicht verfehlen die Theilnahme des Lesers zu erregen.

Man sollte natürlich vermuthen, dass diese gierigen Eisenwerke, die gewöhnlich jede lebende Pflanze in ihrer Nachbarschaft vernichten und eine prächtige Landschaft in eine grässliche Einöde verwandeln, von Dr. Hooker, dem eifrigen Botaniker, mit besonderem Abscheu betrachtet worden wären, aber ganz im Gegentheil wird derselbe sogar poetisch, indem er die Scene wie folgt beschreibt: Wenige Häuser waren sichtbar, aber der aus den Thälern aufwirbelnde Rauch verrieth ihren Versteck, während der Klang der Hämmer aus den ferneren Eisenhütten von allen Seiten eigenthümlich musikalisch und reizend erscholl; er traf das Ohr wie Glocken bei bewegter Luft, jeder Schlag melodisch und harmonisch mit den anderen stimmend. Die Einsamkeit und Schönheit der Gegend und die Bilder, welche aufstiegen bei der Musik der Hämmer, besänftigten unseren von den Strapazen der Reise ermüdeten und von den stets angespannte Aufmerksamkeit erfordernden Studien erregten Geist; und als wir für einige Zeit ausruhten, wanderten unsere Gedanken zu fernen Scenen, welche die heimathlichen Klänge hervorzauberten<sup>1)</sup>. Ob die „süsse Musik“ der Hämmer oder der Gedankengang, welchen sie anregten, den Verfasser zu diesem Ergüsse angeregt haben, mag schwer zu entscheiden sein<sup>2)</sup>.

Eine zweite abweichende Einrichtung, bei welcher indessen dieselben Gebläse wie bei der vorhergehenden angewendet zu werden scheinen und die auch in derselben Gegend<sup>3)</sup> benutzt wird, ist von W. Cracroft beschrieben<sup>4)</sup>.

Man hat grosse Rasenhütten gegen 25 Fuss hoch und mit einem ringsum bis zur Erde reichenden Strohdach. Das Innere, von ovaler Form, 15 und 20 Fuss in den Durchmesser, ist in drei Abtheilungen getheilt, deren mittlere der Schmelzraum ist. Zwei grosse Doppelbalge, deren Düsen abwärts gehen, sind an der einen Seite dieser Abtheilung aufgestellt; auf denselben steht ein Mann, mit einem Fuss auf jedem, seinen Rücken unterstützt durch zwei Bretter. In seiner linken Hand hält er einen Stecken, welcher am Dach aufgehängt und mit zwei an den Balgen befestigten Stricken nach unten zu versehen ist. Die Balge werden sehr schnell durch eine schaukelnde Bewegung der Lenden und die Gewalt des Beines bewegt. Die Düsen vereinigen sich zu einer Röhre, welche unterhalb des Erdbodens von einer Art Windsammler zu dem

<sup>1)</sup> Op. cit. 2. p. 295. — <sup>2)</sup> Percy, freilich nur an die lärmenden Werke Englands gewöhnt, scheint einigermassen die Möglichkeit einer Musik der Hämmer zu bezweifeln, wer von unseren Lesern indessen an stillem Abend diesen Tönen von den Höhen des Siegerlandes oder in den Wäldern Schlesiens gelauscht hat, wird den Gedankengang des Dr. Hooker sehr begreiflich finden. — <sup>3)</sup> In dieser Quelle Kasya-Berge genannt. — <sup>4)</sup> Smelting of iron in the Kasya-Hills; Journal of the Asiatic Soc. of Bengal, 1832, 1. p. 150, wobei sich eine Radirung von Prinsep nach einer Zeichnung des W. Cracroft befindet.

etwa 4 Fuss davon angelegten Ofenheerd läuft. Ueber dem Heerde ist ein mit Eisenbändern versehener Rauchfang von Pfeifenthon mit 2 Fuss innerem Durchmesser und etwa 6 Fuss Höhe angebracht. Die untere Mündung befindet sich an der von den Balgen abliegenden Seite und die Esse ist in entgegengesetzter Richtung geneigt, um die heisse Luft vom Schmelzer ab und nach einer Oeffnung im Dache zu führen. Rechts von dem Gebläse und in gleicher Höhe mit dem obersten Theil des Rauchfanges befindet sich ein Trog, welcher feuchte Holzkohle und Eisensand enthält. Bei jeder Bewegung seines Körpers greift der Arbeiter mit einem langen Löffel ein Stück Holzkohle und wirft es sammt dem anhängenden Eisensand durch die Esse des Ofens. Sobald eine Masse geschmolzenen oder besser erweichten Eisens sich in dem Heerde gebildet hat, wird sie mit einem langen herausgeholt und mit einem schweren hölzernen Schlägel auf einem grossen als Amboss dienenden Stein bearbeitet. Das Eisen wird dann in diesem Zustande in die Ebenen hinabgesendet, theils zum Verkauf, theils zum Tausch. Der hierbei benutzte feuerfeste Thon soll in grosser Menge in der Nähe eines benachbarten Kalksteinhügels gewonnen werden.

#### Oekonomische Resultate.

Einige wenige zuverlässige Angaben über das Ausbringen und die Kosten der Eisenerzeugung und Verarbeitung in Indien durch die landesüblichen Methoden dürften von Interesse und wohl ganz geeignet sein, europäische Eisenhüttenleute in Erstaunen zu setzen. In Süd-Indien wurden 1844 Deule, wie sie aus den Oefen kommen, im Gewichte von etwa 10 Pfund zu 2 Annas oder  $2\frac{1}{2}$  Sgr. verkauft. Bei der Weiterverarbeitung geben indessen die besten Deule nur etwa  $5\frac{1}{2}$  und gewöhnlich nicht über  $2\frac{3}{4}$  Pfund. Die Kosten, welche das Schmieden der rohen Luppen zu rohen Stäben mit dem Handhammer verursacht, lassen sich auf 2 Rupees oder 1 Thlr. 10 Sgr. pro Centner der ersteren veranschlagen, so dass die Kosten des Stabeisens etwa 4 Rupees oder 2 Thlr. 20 Sgr. pro Centner betragen mögen, welches zu derselben Zeit, wo diese Angaben veröffentlicht wurden, weniger war als der Marktpreis des billigsten englischen Stabeisens zu Madras <sup>1)</sup>.

Für einen etwa 4 Fuss hohen Ofen sind vier Arbeiter erforderlich, ein Meister und drei Gehülfen, welche nur 3 Deule in 12 Stunden darstellen. Capitain Campbell giebt an, dass er in ebenso kleinen Gebläseöfen mit zwei Leuten 36 Pfund rohes oder Kolbeneisen in derselben Zeit und bei einem Aufwande von nur der Hälfte der Erz- und Holzkohlenmenge erzeugen könne <sup>2)</sup>. Derselbe Autor fügt indessen bei, dass das

<sup>1)</sup> Capitain Campbell, auf dessen Autorität hin diese Angaben gemacht wurden, verbesserte die Schätzung später auf  $4\frac{1}{2}$  Rupees oder 4 Thlr. pro Centner Stabeisen, weil er nicht hinlänglichen Abgang beim Schmieden angenommen habe.  
<sup>2)</sup> Appendix to the Report on the Government Central-Museum of Madras, S. 14.



schlechteste indische Eisen, welches er je gesehen habe, so gut wie das beste englische sei, und er schiebt die Mängel des ersteren allein auf einen stets vorhandenen, nicht unbeträchtlichen Gehalt an Stahl. Auch auf seinen eigenen Oefen in Süd-Indien, welche nach Art der beschriebenen gebaut waren, wurde ein Eisen erzeugt, welches unter dem Hammer zu feinem Nageleisen von  $\frac{1}{10}$  Zoll Stärke ausgereckt werden konnte, ohne Risse zu bekommen und sich sechs- bis siebenmal vorwärts und rückwärts biegen liess, ohne zu brechen. Es liess sich ohne Bruch in bedeutendem Grade drehen und ein  $\frac{1}{2}$  Zoll breiter,  $\frac{1}{4}$  Zoll starker Stab vertrug ein Umbiegen um  $180^\circ$  im kalten Zustande und ein Hämmern, bis beide Stahltheile dicht aufeinander lagen und der Bugwinkel dicht geschlossen war, ohne mehr als eine ganz geringe Trennung zwischen den Sehnen zu zeigen. Das von den Eingeborenen fabricirte Eisen soll zuweilen rothbrüchig sein und Kantenbrüche bei der Bearbeitung unter dem Hammer im warmen Zustande erhalten, doch ist solches Eisen nach Capitän Campbell nicht gewöhnlich <sup>1)</sup>.

Zu Arnee in der Präsidentschaft Madras wird als Erz verwaschener Eisensand gebraucht. 100 Pfund geben  $33\frac{1}{3}$  Pfund Kolben-Eisen. Jedes Schmelzen liefert 9,789 Pfund <sup>2)</sup>. Beim Ausschmieden erhält man von 100 Pfund Kolbeneisen  $33\frac{1}{4}$  Pfund Stabeisen, folglich aus dem Erz 17 Proc. <sup>3)</sup>.

In Nord-Canara, dem nördlichsten Zollamte der Präsidentschaft Madras, ist der Durchschnittspreis des inländischen Kolbeneisens 2 Rupees pro Maund von 72,58 Zollpfund oder 1 Thlr. 26 Sgr. pro Zollcentner. Es werden etwa  $2\frac{1}{2}$  Maunds oder  $181\frac{1}{2}$  Pfund pro Ofen und Schmelzen erhalten.

In dem District Malabar der Präsidentschaft Madras beträgt die jährliche Eisenproduction etwa 9500 Centner. Der Verkaufspreis des (Kolben-?) Eisens schwankt zwischen 12 Annas und  $1\frac{1}{2}$  Rupees per Toolam von 25,4 Pfund, oder rund 2 Thlr. pro Centner. Der Durchschnittspreis der Holzkohle, welche  $\frac{1}{4}$  bis 2 Meilen weit herkommt, ist an den Oefen  $1\frac{1}{2}$  Anna per 59 Pfund Eisen oder so viel als ein Mann im Tage erzeugen kann. Zu 1 Pfund Kolbeneisen gehören 6 Pfund Holzkohle und 4 Pfund Erz. Beim Schmieden verliert das Kolbeneisen bei-

---

<sup>1)</sup> Campbell, Assistent des Surveyor-General, in Madras ist übrigens in theoretischer Beziehung keinesfalls Autorität, denn er sagt z. B. von den englischen Eisenerzen: Ich zweifle nicht, dass sich aus englischem Eisenstein ausgezeichnetes Eisen darstellen lässt, wenn nur das Eisenoxyd von den Verunreinigungen durch Waschen getrennt wird. — Appendix to Report etc., p. 26. — <sup>2)</sup> 10 lbs. 12 ozs.  $10\frac{1}{2}$  dwts. englisch. — <sup>3)</sup> Capitain Brooke, Report on the Government Central-Museum, Madras, by Edward Balfour, Surgeon, Madras Army. On the Iron Ores, the Manufacture of Iron and Steel, and the Coals of the Madras Presidency. Madras 1855, p. 24.

he die Hälfte seines Gewichtes. Als Nutzen für den Schmelzer kann man  $1\frac{1}{2}$  Rupee oder 10 Sgr. pro Centner annehmen <sup>1)</sup>).

O r t .	Kosten des Ofens sammt Hütte.		Arbeitskosten pro Monat, wechselnd nach der Grösse des Ofens.	
	Rupees.	Preussisch.	Rupees.	Preussisch.
Ormenaad . .	5	3 Thlr. 10 Sgr.	10 bis 30	6 Thlr. 20 Sgr. bis 10 Thlr.
Ormenaad . . . .	6	4 Thlr.	20	13 Thlr. 10 Sgr.
Hoowanaad	17 bis 30	11 Thlr. 10 Sgr. bis 20 Thlr.	17 bis 52	11 Thlr. 10 Sgr. bis 46 Thlr. 20 Sgr.
Ormenaad . . . . .	12 „ 15	8 Thlr. bis 10 Thlr.	52	46 Thlr. 20 Sgr.
Ormenaad . . . . .	24 „ 48	16 Thlr. bis 32 Thlr.	21½* - 28	1 Thlr. 20 Sgr. bis 18 Thlr. 20 Sgr.

\* Dies erscheint sehr wenig, befindet sich aber so im Original angegeben.

Im District Salem der Präsidentschaft Madras schwanken die Kosten eines Ofens zwischen 4 Annas oder 5 Sgr. und 2 Rupees oder 10 Thlr. 10 Sgr. bei einem Fassungsraum von  $13\frac{1}{2}$  bis  $16\frac{1}{4}$  Pfund. Hier befinden sich der Hauptsitz der Stahlproduction befinden <sup>2)</sup>).

In Vizagapatam, einem Küstendistrict der Präsidentschaft Madras, gewinnt man aus 100 Pfund Erz 25 Pfund Kolbeneisen.  $1\frac{3}{4}$  Pfund Kolbeneisen geben 1 Pfund Stabeisen.

Zu Coimbatore, im Bezirk (Talook) Caroor der Präsidentschaft Madras (Süd-Indien), sind die geringsten Kosten für den Bau eines Ofens gegeben, nämlich bei 4 Fuss Höhe und 1 Fuss Durchmesser nur 1 Anna Pice, d. h.  $22\frac{1}{2}$  Pfennig! Dabei kann ein Mann bei dreitägiger anstrengter Arbeit vier Oefen bauen. Der Arbeitslohn für vier zu einem Mann gehörige Arbeiter beträgt 7 bis 8 Rupees oder 4 Thlr. 20 Sgr. oder 5 Thlr. 10 Sgr. pro Monat <sup>3)</sup>).

Zu Nagpore im Deccan (Süd-Indien) können die Oefen nicht im Freien arbeiten, da sie sich alle unter Bäumen im Freien befinden. Die Gesamtkosten eines Ofens werden nicht über 1 Rupee oder 20 Sgr. anschlagt. Zu einem Ofen gehören drei Arbeiter. Die Ausgaben betragen sich pro Tag

für Erz	$1\frac{1}{2}$ Anna oder	$7\frac{1}{2}$ Pfennige
„ Holzkohle	2 „ „	30 „
„ Arbeitslohn	3 „ „	45 „
Zusammen $5\frac{1}{2}$ Annas oder $82\frac{1}{2}$ Pfennige.		

<sup>1)</sup> Rep. a. c. H. Conolly, Collector, Calicut, June 24, 1854. — <sup>2)</sup> J. M. Math, Appendix to Report on the Iron Ores etc., ante cit. p. 2. Aus dem Journal of Asiatic Society 5, pp. 390 — 397. — <sup>3)</sup> E. C. G. Thomas, Assistant Collector. Appendix to the Report etc., ante cit.

Jeder Ofen erzeugt  $1\frac{3}{4}$  Maund oder 126 Pfund Kolbeneisen, welches nach dem Schmieden 1 Maund oder 72 Pfund Stabeisen liefert.

In ganz Kumaon und Gurhwal, in der Präsidentschaft Bengalen (Nord-Hindostan), ist der Durchschnittspreis der Holzkohle, welche im Umkreise von etwa einer Meile vom Walde geliefert wird, 3 Annas oder 45 Pfennige für 30 Seers oder 54 Pfund, d. h. also 7 Sgr. pro Centner <sup>1)</sup>.

Im Gebiet von Kumaon geben 930 Seers oder 1674 Pfund Erz  $327\frac{1}{2}$  Seers oder  $589\frac{1}{2}$  Pfund Kolben- oder Deuleisen, welche wiederum  $81\frac{3}{4}$  Seers oder 147 Pfund verkäufliches Stabeisen liefern, d. h. also 100 Centner Erz geben  $8\frac{4}{5}$  Centner Stabeisen. Hinsichtlich des Brennmaterialverbrauchs erfordern 930 Seers oder 1674 Pfund Erz 340 Seers oder 612 Pfund, um die  $327\frac{1}{2}$  Seers oder  $589\frac{1}{2}$  Pfund Kolbeneisen zu erzeugen, und diese letztere Menge  $81\frac{3}{4}$  Seers oder 147 Pfund um verkäufliches Stabeisen darzustellen, mithin kommen auf 1 Gewichtseinheit fertigen Eisens  $8\frac{1}{6}$  Theile Holzkohle <sup>2)</sup>.

Die neuesten Nachrichten über die Preise der indischen Eisenwerke scheinen die von Howard Blackwell <sup>3)</sup>, dessen bereits Erwähnung gethan wurde, zu sein; sie dürften wohl allen Glauben verdienen. Hiernach ist die Stadt Tendukera im Nerbudda-Thal, wie schon oben mitgetheilt, ein reiner Eisenhüttenort. Das Erz ist ein im Kalke vorkommender kalkiger Glaskopf, welcher etwa  $\frac{1}{2}$  Meile südlich von der Stadt und gegen 1 Meile nördlich von dem Ufer des Nerbudda-Flusses bricht. Die Bergwerke erstrecken sich über einen Raum von 1200 bis 1500 Fuss Länge und 600 Fuss Breite. Das Erz wird in einer Tiefe von 30 bis 40 Fuss unter der Oberfläche gewonnen, aber es kommt auch in grösseren oder kleineren Mengen bis zur Oberfläche hin vor. Die Schächte werden stets von Neuem in jedem Sommer abgeteuft, weil sie im Winter durch den Regen wieder zugewaschen werden; und das ganze Abbausystem ist so roh und so unökonomisch als nur denkbar. — Die Holzkohle wird von den Hügeln, 1 bis 2 Meilen nördlich von der Stadt geholt. Man benutzt zu ihrer Erzeugung jede Art Holz, weiches wie hartes, ohne Auswahl; und das Gestrüpp, aus dem es genommen wird, haut man alle vier Jahr. Die Holzkohle wird in Körben auf Büffeln nach der Stadt gebracht und  $3\frac{1}{2}$  bis 3 Büffeltrachten zu 1 Rupee oder etwa 4 Sgr. pro Centner verkauft. Sie ist von sehr schöner Qualität und wiegt 11 bis 12 engl. Pfund pro 1 Bushel von 1,52 Cubikfuss engl. oder 15 bis 16 Pfund pro preuss. Scheffel von 1,77 Cubikfuss preuss. Hiernach ist das specif.

<sup>1)</sup> Report on the Metalliferous Deposits of Kumaon and Gurhwal in North-Western India. By William Jory Henwood. Calcutta, 1855, p. 33. — <sup>2)</sup> Selections from the Records of Government. North-Western Provinces. Published by authority. Agra, 1853, Part 13. Iron and Copper Mines in the Kumaon Division, by J. O'B. Beckett. Report dated Jan. 31. 1850, pp. 67 et seq. — <sup>3)</sup> Report of the Examination of the Mineral Districts of the Nerbudda Valley. By J. H. Blackwell, Esq., Mineral Viewer for Bombay. Bombay, printed for the Government. 1853.

wicht dieser Kohle nur 0,141. 70 bis 80 Oefen arbeiten während der besten Jahreszeit und produciren ein Eisen von ausgezeichneter Befähigkeit.

Das Eisen wird hier, wie übrigens in ganz Indien, in zwei Sorten theilt, Kachchá und Pakka genannt; diese Bezeichnungen haben in den verschiedenen Districten eine verschiedene Bedeutung. Zu Tendukera besteht das Kachchá-Eisen aus kleinen Kolben verkäuflichen Stalls, welche in den Catalonischen Feuern sehr ähnlichen Oefen hergestellt werden. Es wird zu gewöhnlichen Zwecken benutzt, ist aber doch gut als das Pakka-Eisen von Chandghur. Das Pakka-Eisen von Tendukera dagegen wird in einer anderen Art Ofen dargestellt, aus welchem es eine Sorte Rohstahl kommt. Es wird in Stücke zerhauen, wieder erz und gehämmert, wobei es seinen stahlartigen Charakter verliert und ein Eisen von vorzüglicher Qualität giebt, welches zu Gegenständen von grosser Zähigkeit und Festigkeit verarbeitet wird. Auch wird der Rohstahl als solcher zu Schneidewerkzeugen, Hakenspitzen, Bohrern u. s. w. benutzt, wobei er sich gleichfalls gut bewährt. Der Preis des Kachchá schwankt zu Tendukera zwischen 1 Thlr. 1½ Sgr. und 1 Thlr. 6 Sgr. pro Centner und der des Pakka-Eisens zwischen 1 Thlr. 15 Sgr. und 1 Thlr. 24 Sgr. pro Centner.

Man mag daher, schreibt H. Blackwell, mit Recht behaupten, dass man auf die roheste Art ohne maschinelle Vorrichtungen mit Ausnahme der Bälge und Hämmer das Eisen billiger dargestellt werden kann, als in England mit allen mechanischen Hilfsmitteln, welche die Arbeit erleichtern<sup>1)</sup>. Freilich besteht das von den Hindus erzeugte Eisen nur aus kleinen Stäben.

Die Eisenerzeugung zu Tendukera bildet einen augenfälligen Gegensatz zu der von Chandghur, wo das Kachchá-Eisen eine rohe Masse von Eisen und Schlacke bildet, welche nur nach einer zweiten Bearbeitung durch Schweissen und Hämmern brauchbar wird und dann das Pakka-Eisen bildet, welches zu 4 Thlr. 5 Sgr. pro Centner verkauft wird. Trotz des hohen Preises steht der Arbeitslohn nach H. Blackwell hierselbst niedriger als zu Tendukera. Der Materialverbrauch ist in den beiden genannten Districten pro Centner Eisen folgender:

	Eisenerz. Centner	Holzkohle. Centner
Chandghur Pakka-Eisen . . . .	7,09	8,04
Tendukera Kachchá-Eisen . . . .	3,08	3,12
Tendukera Pakka-Eisen . . . .	5,03	5,11.

In den Oefen zu Chandghur wird zum Theil Holz als Brennmaterial gebraucht, welches in dieser Tabelle auf Holzkohlen im Verhältniss von 1 Centner Holz zu 1 Centner Holzkohle reducirt worden ist.

<sup>1)</sup> Op. cit. p. 14.

Der grosse Unterschied in den Preisen beider Bezirke wird hauptsächlich der Qualität des Erzes zugeschrieben, rührt aber wohl theilweise auch von der besseren Beschaffenheit der Oefen und der rationelleren Art, in welcher die Eisenerzeugung in Tendukera im Vergleich mit Chandghur getrieben wird. Hierzu kommt noch die zu Tendukera eingeführte Theilung der Arbeit in Bergbau, Köhlerei und Hüttenbetrieb. Alles Eisen wird von den Producenten durch Banier oder Kaufleute verkauft, deren einige einen bedeutenden Reichthum besitzen. Sie versorgen das Land umher, zuweilen im Umkreise von 50 bis 60 Meilen mit allen Sorten Eisenwaaren.

Obschon, bemerkt H. Blackwell, die Quantität an Eisen, welche zu Tendukera erzeugt wird, wahrscheinlich grösser ist, als die in irgend einer anderen Stadt Indiens producirt, so ist sie fast lächerlich klein im Vergleich mit europäischen Werken, denn sie erreicht nur etwa 400 bis 500 Centner wöchentlich durch 8 bis 9 Monate im Jahre, da in der Regenzeit wegen der Schwierigkeit, Holzkohle und Erz zu erlangen, die Oefen kalt liegen. Uebrigens machte Capitain Franklin vor einigen 30 Jahren zu Tendukera auf inländischen Oefen so viel Eisen, dass er damit eine Hängebrücke bauen konnte.

Hinsichtlich der Anlage von Eisenhütten nach europäischem Muster im Nerbudda-Thal, wo Erz, Holz und Steinkohle leicht zu erlangen sind, sagt Blackwell am Schlusse seines Berichtes, er habe keinen Zweifel, dass Eisen dort billiger hergestellt, als von England, von wo die Fracht allein 1 Thlr. 20 Sgr. bis 2 Thlr. pro Centner koste, eingeführt werden könne.

Dies wird um so einleuchtender, wenn man bedenkt, dass selbst zu Tendukera, trotz der dort verhältnissmässig vorgeschrittenen Entwicklung der Eisenindustrie, noch viele Verbesserungen leicht eingeführt werden könnten, denn nicht nur das Schmelzen, sondern der Bergbau und die Köhlerei liegen offenbar noch sehr im Argen, so dass, selbst wenn der Hüttenprocess der Eingebornen beibehalten würde, sich doch das Eisen noch bedeutend billiger als bisher herstellen liesse.

## 2. Eisenerzeugung in Burma <sup>1)</sup>.

Die folgende Beschreibung ist von dem früheren Schüler des Verfassers, Herrn W. T. Blanford, bei der geologischen Behörde Indiens beschäftigt, geliefert worden.

Eisen wird an mehreren Orten von Ober-Burma erzeugt, indessen kommt die grösste Menge von der Umgegend der Stadt Pappa (die auch Paapa, Poulepa etc. geschrieben wird), welche etwa 6½ Meile östlich vom

---

<sup>1)</sup> Das Innere des nordwestlichen Hinter-Indiens, auf deutschen Karten gewöhnlich Birma oder Mranma genannt, während Pegu der den Engländern gehörige Küstenstrich ist.

Flusse Irawadi, am Fusse eines erloschenen Vulcans <sup>1)</sup> liegt. Uebrigens finden sich auch Ueberreste von Oefen in der britischen Provinz Pegu, bei Prome am Irawadi, von denen nicht bekannt ist, ob sie überhaupt noch benutzt werden.

Der Process unterscheidet sich wesentlich dadurch von allen in Vorder-Indien angewendeten Methoden, als kein künstlich erzeugter Windstrom benutzt wird. Der Berichterstatter sah zwar keinen Ofen in Thätigkeit, hegt aber keinen Zweifel, dass die folgenden, ihm von Burmesischen Arbeitern mitgetheilten Angaben in allem Wesentlichen richtig seien. Die Zeichnungen sind von seiner eigenen Hand.

Das Erz, welches bei Pappa benutzt wird, ist ein Brauneisenstein, welcher in kleinen Concretionen in dem Kiese, der das Land zum grossen Theil bedeckt, gefunden wird. Diese Concretionen bestehen meist in einer äusseren eisenreichen Kruste und einem Kern von sandigem Thon. Sie werden in haselnussgrosse Stücke zerschlagen und durch Sieben vom Sande befreit. Als Brennmaterial dient Holzkohle von ausgezeichnete Beschaffenheit. Der Verkohlungsprocess scheint besser als in irgend einem Theile Vorder-Indiens zu sein, findet sich übrigens ebenso zu Thayet Myo in Pegu. Er wird folgendermassen geschildert:

Die besten Monate zur Köhlerei sind Januar und Februar, während die gute Jahreszeit für die Eisenerzeugung vom Januar bis zum Mai geht. Im Allgemeinen beginnt man mit der Verkohlung des Holzes. Der Sommer und Herbst wird für Ackerbau verwendet. Als Kohlenholz werden verschiedene Baumarten, besonders aber Säl (*Shorea robusta*) benutzt. Man liebt Stämme von 12 bis 18 Zoll Durchmesser, verwirft dagegen schwächere als 3- bis 4zöllige. Das geschlagene Holz wird in Haufen von 12 Fuss Quadrat und 6 Fuss Höhe geschichtet, deren Seiten vertical sind und von Pfählen gestützt werden. Sie werden mit Erde bedeckt und nur eine Oeffnung von etwa 1 Fuss Quadrat wird am Fusse freigelassen, welche zwar von einer Seite zur anderen hindurchgeht, aber nur an einem Ende offen erhalten wird. An dieser Stelle wird der Haufen mit brennendem Reisig angezündet, und sobald Rauch sich reichlich auf der anderen Seite der Oeffnung entwickelt, wird auch diese Oeffnung geschlossen und bleibt so, bis der Rauch beinahe aufgehört hat; dann wird sie wieder geöffnet und einige Holzkohle gezogen. Das Feuer greift von Frischem um sich, die Oeffnung wird wieder geschlossen, nach einiger Zeit wieder geöffnet, wenn der Rauch abermals nachgelassen hat und wiederum Holzkohle gezogen. Diese wechselnden Manipulationen wiederholen sich täglich während zwanzig Tagen bis zu einem Monate. So lange brennt ein solcher Haufen.

Der einzige wesentliche Einwurf, meint der Verfasser <sup>2)</sup>, bei dieser

---

<sup>1)</sup> 19° 50' nördlicher Breite und 95° 20' östlicher Länge Greenwich. — <sup>2)</sup> Im Vergleich zur europäischen Köhlerei, die derselbe wohl nicht kennen mag, sind der Einwurfe natürlich gar viele zu machen.

Methode dürfte die Benutzung von grünem Holz sein. Es ist auffallend, ein so gutes Verkohlungssystem bei einer so rohen Methode der Eisenerzeugung zu finden.

Es wird durchaus kein Zuschlag benutzt und ebenso wenig, wie schon erwähnt, ein künstlicher Windstrom, noch nimmt man etwa bei der Wahl des Ortes für die Erbauung des Ofens besondere Rücksicht auf die Herbeiführung eines natürlichen Luftstromes, da die Oefen mit ihren Vorderwänden oft einander gegenüberstehen. Ein steiler Abhang sandigen Thonbodens von 10 oder 12 Fuss Höhe wird für den Ofen gewählt, welcher, einfach aus einem Loche besonderer Form bestehend, in den Boden 2 oder 3 Fuss von der oberen Kante entfernt angelegt ist, während die Böschung hier zu einer verticalen Fläche verhausen ist. Oft umgeben auch 3 oder 4 Oefen einen kleinen Schacht. Sie sind etwa 10 Fuss tief und von ungleichem trapezoidalen Querschnitt, da die Breite der Vorderwand von  $20\frac{1}{2}$  Zoll an der Gicht auf  $52\frac{1}{2}$  Zoll auf dem Boden, die der Rückwand von  $11\frac{3}{4}$  auf  $58\frac{1}{2}$  Zoll anwächst, während die Tiefe (zwischen Vorder- und Rückwand) von  $20\frac{1}{2}$  Zoll an der Gicht auf etwa  $23\frac{1}{2}$  Zoll in halber Höhe wächst und dann schnell bis zu  $11\frac{3}{4}$  Zoll am Boden abnimmt. Die nebenstehenden Skizzen und Durchschnitte sind im Maassstabe von 1 : 40 nach einer Originalaufnahme angefertigt. Obwohl im Einzelnen mancherlei Abweichungen vorkommen mögen, haben doch alle Oefen im Allgemeinen dieselbe Form.

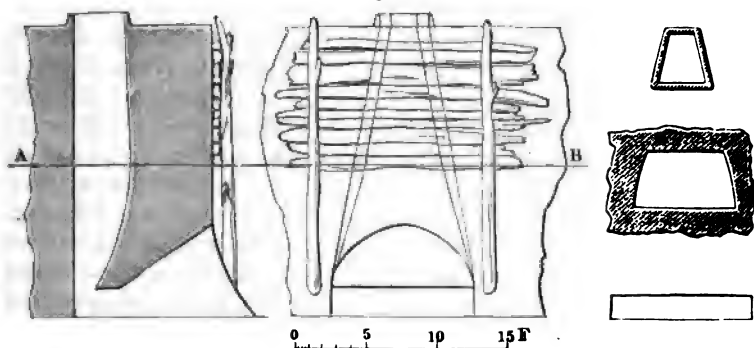
Die Vorderwand des Ofens wird durch kreuzweis angebrachte Holzstücke gehalten, welche ihrerseits wieder durch zwei starke senkrechte Pfähle gestützt werden. Der untere Theil der Vorderwand ist fortgenommen, wie dies die Durchschnitte zeigen. Die so gebildete Oeffnung mündet in den Ofen mit einer Höhe von etwa 1 Fuss und in der ganzen Breite des inneren Raumes, und dient zum Austragen der Schlacke und des fertigen Eisens.

Wenn der Ofen im Gange ist, so wird diese Oeffnung mit feuchtem Thon verschlossen, in welchen etwa zwanzig kleine Thonröhren (Formen) eingelegt sind. Diese Röhren werden über runden Holzstämmchen aus feuchtem Thon geformt, dann in Stücke von etwa 4 Zoll Länge geschnitten und gebrannt. Ihre Durchmesser betragen etwa 2 Zoll. Sie werden in einer Linie neben einander etwa in halber Höhe der erwähnten Oeffnung angebracht. Ist der Ofen so geschlossen, so wird brennendes Holz hineingeworfen und darauf zwei Schwingen Holzkohle von je 25 Viss<sup>1)</sup> oder  $78\frac{3}{4}$  Pfund geschüttet, dann folgen drei kleine Schwingen Erz von je 10 Viss oder  $31\frac{1}{2}$  Pfund. Hierauf kommt wieder eine Schwinde Holzkohlen, dann sechs kleine Schwingen Erz, noch eine Schwinde Holzkohlen, abermals drei Schwingen Erz und schliesslich eine fünfte Schwinde Holzkohle.

<sup>1)</sup> 1 Viss circa  $3\frac{1}{2}$  Pfund englisch.

Ist das Ganze gut durchgebrannt und der die untere Oeffnung füllende Thon ganz und gar getrocknet, was etwa acht oder neun Stunden

Fig. 24.



nach Anfang der Fall ist, so wird der den Heerd des Ofens bildende Sand fortgekratzt und ein Loch von circa 4 Zoll Höhe und in der Breite des Ofens gemacht, um die Schlacke zu entfernen. Hierauf schliesst man dieses Loch wieder und öffnet es alle halbe Stunde oder wenn nöthig häufiger, bis keine Schlacke mehr erfolgt. Nach 24 Stunden ist das Schmelzen vollendet. Jetzt wird der Thon aus der unteren Ofenöffnung ganz fortgebrochen und die Eisenmasse entfernt. Sie hat die Form des Heerdes, 4 bis 5 Fuss Länge, aber geringe Breite, wiegt 5 bis 30 Viss, durchschnittlich aber 25 Viss, d. h. einige 80 Pfund. Das Eisen ist ausserordentlich unrein, mit Schlacke, Stücken unverbrannter Kohle, Sand und verschiedenen Unreinigkeiten vermischt, wird aber nichtsdestoweniger in diesem Zustande für 6 bis 7 Rupees <sup>1)</sup> pro 100 Viss oder 120 bis 140 Sgr. die 315 Pfund verkauft. Zu Messern u. s. w. verarbeitet, zeigt es ausgezeichnete Eigenschaften.

Drei Arbeiter bedienen jeden Ofen. Dem Ende jeder Charge folgt sogleich eine neue, so dass gewöhnlich alle Tage ein Eisenstück gewonnen wird. Neben dem grossen jedesmal erzeugten Deul werden noch kleine unregelmässige Bruchstücke von Eisen mit der Schlacke zusammen herausgebracht.

### 3. Eisenschmelzen in Borneo.

Die Eingebornen von Borneo, diesem merkwürdigen und prächtigen Eilande, haben längst den Ruf von geschickten Eisen- und Stahlarbei-

<sup>1)</sup> Besser gesagt 6 bis 7 Silbertirkals, welche je 1 Rupee gelten. Es giebt nämlich in dem Gebiete des Königs Ava kein geprägtes Geld, sondern Silber von verschiedener Feine ist das Tauschmittel, dessen Werth nach dem Gewichte bestimmt wird. Auch Blei, welches nach dem Gewichte geschätzt wird, braucht man für kleinere Geldgeschäfte. (Vergl. Yule's Mission to the Court of Ava.)



## Schmiedbares Eisen aus Erz.

Die Eisenerzeugungsmethode besteht seit undenklichen Zeiten in der Darstellung aus Erzen, so dass nicht einmal eine Ueberlieferung dieser Kunst nennt. Die folgende Beschreibung ist entnommen.

In einem der südöstlichen Theile von Borneo verfertigt der District Doeson Oeloe die Kunst Eisen zu schmiedbaren Schwertklingen zu verarbeiten. Von dort wird das Eisen in die Theile des Landes versendet, wo man es dem engsten Bedürfniss, da es erfahrungsmässig schärfere und dabei elastischer macht. Das Erz, welches dazu verwendet wird, ist aus dem Braunkohlengebirge, aus welchem alle Hügel der Gegend stehen. Die den Eisenstein enthaltenden Schichten werden durch Fluss durchschnitten und sind bei tiefem Wasserstande sehr sichtlich. Die Eingebornen benutzen diesen Wasserstand zur Gewinnung des durch die Einwirkung des Wassers hier zu einem Brauneisenstein umgewandelten Erzes.

Der Ofen ist cylindrisch, etwa 3 Fuss <sup>2)</sup> 3 Zoll hoch, 9 Fuss im äusseren Durchmesser und 2 Fuss dick. Er ist aus gelbem, aus dem Thon gewonnenen Thon gebaut und rings von Bambusreifen umgeben. Man scheint er der Beschreibung nach entweder gleichschenkeligen Dimensionen oder pyramidal nach unten verjüngt zu sein. Der Heerd rechteckig ist, bei 1 Fuss 7 Zoll Breite, 2 Fuss 7 Zoll Tiefe. Jeder Ofen hat drei Thonformen von 11 Zoll im Durchmesser auf 1 Zoll abnehmenden Weite. Für die Schlacke ist ein Raum gemacht und eine Höhlung zu deren Aufnahme.

Der Ofen besteht aus einem einfach wirkenden Holzcyliner, der oben geschlossen ist. Er ist aus dem ausgehöhlten Stamm eines Baumes gefertigt, hat 5 <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Fuss Höhe und 3 Fuss im Umfange. Am oberen Ende befindet sich ein Ventil, welches sich nach Innen öffnet. Unter dem Boden, obschon seiner nicht Erwähnung geschieht, befinden sich wenigstens die in China gebräuchlichen Gebläse, welche ganz von Holz gemacht sind und dennoch recht dicht sind. Der Wind wird vom Boden des Cylinders durch Bambusrohre von etwa 2 Fuss 5 Zoll Länge zu den Formen geführt. Der Kol-

Quelle: Bance, von Dr. C. A. L. M. Schwaner in den Jahren 1840 u. 1841, in holländischer Sprache gedruckt. Die allerdings etwas veraltete Abbildung ist durch eine farbige Lithographie des Schmelzprocesses ersetzt. Professor S. Bleekrode zu Delft giebt indessen in einem inter-  
essanten Aufsatz über Eisenschlacken, welche in Holland vorkommen, an, dass die Abbildung vom Lithographen vollständig geändert und verdorben worden sei und diese Arbeit gleichfalls mit einer nach Schwaner's Originalzeich-  
nung hergestellten getaschten Lithographie versehen. Der Titel dieses Aufsatzes lautet: *Opmerkingen in Nederland en de Ijzerebereiding in vroegeren Tijd*, door S. Bleekrode. Amsterdam (circa 1857). — <sup>2)</sup> Es sind hier jedenfalls nieder-  
ländische Fuss gemeint, deren jeder gleich den alten französischen Fuss = 12 Zoll preussisch war und in 12 Zolle getheilt wurde.

n, dessen Hub 4 Fuss beträgt, ist nach chinesischer Weise mit Vogellernen gelidert. Ueber jedem Cylinder befindet sich ein mit einem Ende in horizontaler Richtung befestigtes Bambusrohr, an dessen anderem Ende ein langer Stock aufgehängt ist. In einiger Entfernung von diesem letzteren ist die Kolbenstange mit dem Bambusrohr verknüpft, so dass jenes eine Feder wirkend den Kolben in die Höhe zieht. Zieht man den aufgehängten Stock nieder, so wird der Kolben hinabgestossen, kurz das Ganze arbeitet etwa wie eine gewöhnliche Schwengelpumpe, deren Kolben stets wieder durch eine kräftige Feder gehoben wird. In einer anderen Beschreibung wird mitgetheilt, dass die Kolbenstangen mit anderen sehr langen Stangen verbunden werden, an welchen Gewichte befestigt sind und die auf den Kreuzbalken des den Ofen bedeckenden Daches balanciren, gerade wie bei unseren Ziehbrunnen <sup>1)</sup>.

Der Thon wird mit Wasser gemischt, sorgsam mit Händen und Füssen durchgearbeitet und von Steinen und anderen fremden Bestandtheilen gereinigt. Dann wird er in eine cylindrische Form aus Rinde nach den Dimensionen des Ofens eingestampft, während durch einen hölzernen Kern die innere Gestalt des letzteren hergestellt zu werden scheint. Das Ganze wird hierauf sich selbst für einen Monat oder länger überlassen, um gut auszutrocknen. Ist es hinlänglich trocken, so wird die Rindenform entfernt und der Ofen mit Bambusbändern umgeben. Vor dem Gebrauch erhitzt man ihn allmählig.

Das Erz wird vor seiner Benutzung zum Schmelzen mit Holz in einem Haufen geschichtet und einen Tag lang geröstet, worauf es in nussgrosse Stücke zerbrochen, mit der zehnfachen Menge Holzkohlen dem Maasse nach gemengt und in diesem Zustande aufgegeben wird. Sobald der Haufen zu zwei Dritteln mit Holzkohle gefüllt ist, wird das Gemenge von Erz und Holzkohlen in solcher Menge aufgegeben, dass es einen kegelförmigen Haufen über der Ofengicht bildet. Das Gebläse wird dann mit 10 Hüb pro Minute angelassen. Die Schlacke sticht man von 20 zu 20 Minuten ab, und während jedes solchen 5 Minuten dauernden Ablasses wird nach den Angaben der Windstrom unterbrochen. Gegen Ende der Operation steigert man den Wind. Es resultirt schliesslich ein Erzklumpen von etwa 90 Pfund <sup>2)</sup>. Derselbe wird am Boden des Ofens mittelst hölzerner Zangen herausgeholt, an einen mit feiner Schlacke bestreuten Platz gebracht und dort mit hölzernen, beinahe parallelepipedischen Schlägeln bearbeitet. An einem solchen Deule arbeiten vier Mann einen Tag lang; sein Handelswerth ist 2 Florins (d. h. also 1 Thlr. Sgr.). Er enthält noch viel mechanisch eingemengte Schlacke und wird in zehn Schirbeln zertheilt, welche wiederholentlich rothglühend gemacht und ausgehämert werden, ehe sie hinlänglich rein sind, um sich zum

<sup>1)</sup> The Kayans of the North-West of Borneo. By Robert Burns. *Journal of the Indian Archipelago and Eastern Asia*; Singapore 3. 1849. p. 151. — <sup>2)</sup> 100 lbs. d. englisch.

Ausschmieden in Schwertklingen zu eignen; der Gewichtsverlust beträgt hierbei ein Drittel.

Aus dieser letzten Angabe möchte man schliessen dürfen, dass das Product Stahl, oder wenigstens eine Mischung von Stahl und Schmied-eisen ist. Es sind in der vorangegangenen Schilderung viele von Schwanner mitgetheilte Einzelheiten ausgelassen, theils weil sie unverständlich, theils weil sie im Wesentlichen übereinstimmend mit der in Indien gebräuchlichen Methode sind. In dem S. 513 citirten Aufsätze von Burns wird angegeben, dass verschiedene Sorten Holz gebraucht werden, um entweder hartes oder weiches Eisen darzustellen. Es scheint hiermit wohl die Anwendung leichterer oder dichter Kohle gemeint zu sein, welche aus weichem oder hartem (leichtem oder schwerem) Holz erzeugt ist, um ein mehr oder weniger stahlartiges Eisen, nach dem beabsichtigten Zwecke, zu erzeugen. Aehnliches findet man beim catalonischen Process wieder.

## II. A f r i k a.

### 1. Eisenerzeugung im Innern Afrikas.

Die Eingebornen des Innern von Afrika scheinen eine bedeutende Geschicklichkeit in der Eisen-Erzeugung und Verarbeitung auf unmittelbarem Wege aus den Erzen zu besitzen. Wir haben einige Nachrichten darüber von den berühmten Afrika-Reisenden, dem unglücklichen Mungo Park <sup>1)</sup> und dem glücklicheren Barth <sup>2)</sup>. Mungo Park berichtet Folgendes: Die an der Küste wohnenden Neger werden billig mit Eisen von europäischen Händlern versorgt, ohne dass sie jemals versucht hätten, diesen Artikel selbst darzustellen; aber im Binnenlande erzeugen die Eingebornen dies nützliche Metall in so grossen Quantitäten, dass sie sich nicht nur selbst mit allen nöthigen Waffen und Instrumenten versehen, sondern sogar damit Handel in die benachbarten Staaten treiben. Während meiner Anwesenheit zu Kamalia befand sich ein Eisenofen in kurzer Entfernung von meiner Wohnung und die Eigenthümer und Arbeiter machten kein Geheimniss aus der Art und Weise der Operationen, sondern gestatteten mir, den Ofen zu prüfen und ihnen beim Eisensteinbrechen zu helfen.

Der Ofen war ein runder Thurm aus Thon, etwa 10 Fuss hoch und 3 Fuss im Durchmesser, an zwei Stellen mit Weidenruthen umgeben, um ein Zerreißen und Zerfallen des Thons durch die Hitze zu verhindern. Rund um den unteren Theil im Niveau des Erdbodens, aber höher als der etwas concave Boden des Ofens, befanden sich sieben Oeffnungen, in

---

<sup>1)</sup> Travels in the Interior Districts of Africa, by Mungo Park, Surgeon. London 1799. — <sup>2)</sup> Reisen und Entdeckungen in Nord- und Central-Afrika in den Jahren 1849 bis 1855, von Dr. Heinrich Barth.

deren jede drei Thonröhren gelegt und ringsum derartig verklebt waren, dass nur durch ihre Oeffnungen Luft in den Ofen gelangen konnte und vermittelt Oeffnens oder Schliessens derselben der Ofenbetrieb regulirt werden konnte. Diese Röhren waren aus einer Mischung von Thon und Gras um einen glatten Holzkern geformt, welcher, sobald die Masse zu erhärten anfangt, herausgezogen wurde, worauf die Röhre an der Sonne vollends trocknete. Der Eisenstein, den ich sah, war sehr schwer, von matter rother Farbe, mit graulichen Flecken; er wurde zu Stücken von Hühnereigrösse zerbrochen. Zuerst wurde ein Bündel trocknen Holzes in den Ofen gesteckt und dieses mit einer beträchtlichen Menge Holzkohle beschüttet, welche fertig gebrannt aus den Wäldern kam. Hierauf kam eine Lage Eisenstein, dann eine zweite Lage Holzkohle und so fort, bis der Ofen ganz voll war. Das Feuer wurde durch eine der Röhren angezündet und für einige Zeit mit Bälgen von Geishaut angefacht. Zu Anfang ging die Operation sehr langsam vorwärts, und erst nach mehreren Stunden erschien die Flamme an der Gicht; aber hierauf brannte das Feuer mit grosser Heftigkeit die ganze erste Nacht, während welcher die Arbeiter hin und wieder frische Holzkohle aufwarfen. Am folgenden Tage war das Feuer nicht so heftig und in der zweiten Nacht wurden einige der Röhren herausgezogen, um der Luft freien Zutritt in den Ofen zu gestatten; indessen war die Hitze noch immer sehr hoch und eine bläuliche Flamme erhob sich einige Fuss über die Gicht des Ofens. Am dritten Tage seit Anfang des Betriebes wurden alle Röhren herausgenommen, deren Enden zum Theil von der Hitze verglast waren; aber das Metall wurde erst nach einigen Tagen, nachdem das Ganze vollständig kalt geworden war, entfernt. Nun wurde nämlich ein Theil des Ofens niedergelassen und das Eisen zeigte sich in der Form einer grossen, unregelmässigen Masse, an welcher Holzkohlenstücke anhängen. Es war klingend und wenn irgend ein Theil losgebrochen wurde, so zeigte er ein körniges Aussehen, wie gebrochener Stahl. Der Eigenthümer theilte mir mit, dass viele Theile dieses Deuls unbrauchbar wären; indessen fand sich genug gutes Eisen, um ihn für seine Mühe zu bezahlen. Dies Eisen oder vielmehr der Stahl wird zu verschiedenen Instrumenten ausgeschmiedet, wobei es wiederholentlich im Schmiedfeuer erhitzt wird. Den Wind hierzu liefert ein Paar Doppelbalgen von sehr einfacher Construction, welche aus Geishaut hergestellt sind und deren Blaseröhren sich vereinigen, ehe sie in das Feuer münden, in Folge dessen sie einen beständigen und sehr gleichmässigen Luftstrom liefern. Der Hammer, die Zange und der Amboss sind sämmtlich sehr einfach, aber das Product (welches vorzüglich in Messern und Scheeren besteht) ist nicht zu tadeln. Das Eisen ist übrigens hart und spröde und erfordert viel Arbeit, bevor es seinem Endzwecke entspricht <sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Travels in the Interior Districts of Africa. By Mungo Park, Surgeon. London, 1799, p. 283 bis 285.

Interessant ist eine von Dr. Livingstone mitgetheilte Thatsache, dass 68 in Angola, am Zusammenflusse des Luinha und Lucalla, ein Eisenwerk nach europäischem Muster errichtet worden war: Dort standen, wie er, die starken und massiven Ruinen einer 1768 auf Befehl des kannten Marquis von Pombal erbauten Eisengiesserei. Die ganzen Gebäude waren aus Stein aufgeführt worden, der mit Oel und Kalk verputzt ward. Das Wehr für die Wasserkraft war aus demselben Material

Fuss hoch hergestellt worden. Aber letzteres wurde von einer Fluth durchbrochen und starke Blöcke von vielen Ellen Länge wurden stromwärts geführt, ein gutes Beispiel für die tragende Kraft des Wassers. Es deutete Nichts auf ungesundes Klima, aber acht spanische und schwedische Arbeiter, welche zu dem Zwecke dorthin gebracht waren, und den Eingebornen die Kunst des Schmelzens beizubringen, fielen bald als Opfer von Krankheit und Ausschweifungen. So wurde der Versuch des Marquis, die Art der Eisendarstellung zu verbessern, vereitelt. Inessen ist auch Arbeit und Lebensunterhalt dort so billig, und fast jede liebige Leistung kann mit so geringen Kosten ausgeführt werden, dass stäpeliqe Anlagen ganz überflüssig erscheinen. Ein Theil der eingebornen Bergleute und Schmiede wird noch heutigen Tags von der Regierung beschäftigt und producirt aus dem reichen schwarzen Magnetenerz für letztere monatlich 480 bis 500 Stück guten Schmiedeisens. Es werden mit der Ueberlassung von einigen Tausenden eines kleinen, cusu genannten Süßwasser-Fisches, einem Theil einer den Fischern s Coanza auferlegten Steuer, bezahlt. Dieser Fisch wird in dem Lande so gern gegessen, dass die, welche ihn nicht selber verzehren können, ihn leicht in Geld umsetzen können. So hat z. B. der Commandant des Massangano-Districts das Recht auf ein Gericht von 300 Fischen an jedem Morgen, als einen Theil seines Gehalts 1).

Diese sonderbare Art der Bezahlung würde schwerlich unseren Frierern und Puddlern, die an etwas mehr Substanzielles gewöhnt sind, behagen, wenn sie sich in dem glühenden Klima Afrikas befänden, sondern ihnen behagen.

## 2. Eisenerzeugung in Madagaskar.

Die auf der Insel Madagaskar befolgte Methode der directen Eisenerzeugung ist entschieden zu einer bedeutenden Entwicklung gekommen. Die hier mitgetheilten Notizen sind aus dem Werke des bekannten eifrigen Missionärs William Ellis, dem Autor der „Polynesian Researches“ 2). Eisenerz kommt in reichlichen Mengen und von ausgezeichnete Beschaffenheit in den Central-Provinzen in der Nähe der Hauptstadt vor; einer

1) *Missionary Travels and Researches in South-Afrika*. By David Livingstone etc. London 1857, p. 402. — 2) *Three Visits to Madagascar during the years 1853, 1854—1856*, by the Rev. William Ellis. London: John Murray, 58, p. 264.

### III. Europa.

Die Methode der Schmiedeisendarstellung aus Erzen war in Europa in früheren Zeiten ebenso allgemein, wie sie es jetzt noch in weniger civilisirten Ländern ist, aber sie ist besonders seit der letzten Hälfte des vorigen Jahrhunderts <sup>1)</sup> so sehr durch den mittelbaren Process verdrängt worden, dass sie nur noch in sehr wenigen holzreichen Gegenden bestehen geblieben ist. Obwohl daher die Beschreibung der hierzu benutzten Apparate und Werkzeuge nur ein geringes praktisches Interesse für die Jetztzeit bietet, so ist doch die Darstellung des Processes selbst für die weitere Entwicklung der Theorie der Eisenerzeugung im Allgemeinen nothwendig. Man bezeichnet die Arbeit, durch welche unmittelbar aus den Eisenerzen Schmiedeisen dargestellt wird, bekanntlich als Rennarbeit; wird die Rennarbeit in Heerden ausgeführt, so bezeichnet man sie als Luppenfrischarbeit, benutzt man dagegen Schachtöfen dazu, so nennt man sie Stückofenwirthschaft.

#### 1. Die Luppenfrischarbeit.

##### a. Die catalonische Luppenfrischarbeit (*Catalan Process*).

Die catalonische Luppenfrischarbeit hat ihren Namen von der Provinz Catalonia im nördlichen Spanien, wo sie wahrscheinlicher Weise zuerst von den Ländern West-Europas eingeführt worden ist. Eine den Heerd sammt Zubehör enthaltende Hütte nennt man catalonisches Feuer (*forge Catalane*, franz., *Catalan forge*, engl.). Die Literatur über diesen Gegenstand ist sehr reich, das Folgende ist aber hauptsächlich aus den vorzüglichen Abhandlungen von Richard und François <sup>2)</sup> geschöpft. Bis zur neuesten Zeit wurde die Luppenfrischarbeit in nicht unbedeutendem Maassstabe im südlichen Frankreich, besonders im Departement Ariège, welches von Catalonien durch die Pyrenäen getrennt ist, ausgeübt. Jetzt aber ist die Zahl der Feuer sehr gesunken, und die amtliche Statistik von 1858 <sup>3)</sup> giebt nur noch 88 an, von denen nicht einmal angedeutet wird, ob sie wirklich im Betrieb sind. Hiervon kommt aber die Hälfte, nämlich 45, auf die Provinz Ariège, 24 auf die Provinz Pyrénées-Orientales, 9 auf Aude, 4 auf Haute-Garonne, 3 auf Bases-

<sup>1)</sup> 1798 verliess man die Rennarbeit in Schlesien, in der Mitte des 18. Jahrhunderts am Harze (Kerl, Hüttenk. III, 206). — <sup>2)</sup> Etudes sur l'art d'extraire immédiatement le fer de ses minerais sans convertir le métal en fonte. Par T. Richard. 4to. pp. 370, mit Folio-Atlas von 9 lithographirten Tafeln. Paris 1838. Recherches sur le gisement et le traitement direct des minerais de fer dans les Pyrénées, particulièrement dans l'Ariège. Par M. Jules François. 4to. pp. 404, mit Atlas von 10 Kupfertafeln. Paris 1843. — <sup>3)</sup> Résumé des travaux etc.

achtete Dinge oft von ungeheurem Einfluss für den Hüttenbetrieb sein können, und eine Thatsache, aus der man die Lehre ziehen sollte, nichts von der vorherigen Prüfung, auch wenn es eine Kleinigkeit zu sein scheint, zu verwerfen.

**Zusammensetzung des Erzes.** Wendet man Brauneisenerz von feiner und poröser Beschaffenheit an, so kann es unvorbereitet in den Heerd gelangen, wogegen Spatheisenstein oder an kohlen-saurem Kalk gebundene Erze sowie dichte Brauneisensteine einer vorbereitenden Röstung bedürfen und wasserfreie Oxyde und kieselreiche Eisenerze durch Ersetzung zur Rothgluth, Abschrecken in Wasser und monatelanges Verweilen an der Luft aufgelockert werden müssen. Nach Richard ist das Erz geeignet, welches gegen 50 Proc. Eisen enthält, frei von schädlichen Bestandtheilen ist, in Stücken vorkommt und porös ist, oder durch Röstung in diesen Zustand übergeführt werden kann. Aber am geeignetsten ist immer Brauneisenstein. Als Beispiele von gut für den Prozess geeigneten Erzen mögen folgende Analysen dienen:

	1.	2.	3.
Eisenoxyd . . . . .	62,474	65,50	64,00
Manganoxyd . . . . .	6,213	3,00	6,20
Kalk . . . . .	2,790	5,00	3,50
Magnesia . . . . .	0,545	0,45	0,80
Thonerde . . . . .	1,014	1,30	1,20
Kieselsäure . . . . .	14,715	11,40	10,50
Wasser . . . . .	12,112	Röst- verlust } 13,20	14,50
Verlust . . . . .	0,137		
	100,000	99,85	100,70
Eisen, Procent . . . .	43,752	45,87	44,82

Nr. 1. Analysirt von Richard<sup>1)</sup>. Die mittlere Zusammensetzung der gewöhnlichen Charge von 12 Quintals (487 Kilogramm.) Erz, in Stücken und Erzklein (Müllade), in den Jahren 1833, 1834, 1835. Nr. 2, 3. Nach François<sup>2)</sup>. Nr. 2. Mittlere Zusammensetzung aus zwei Analysen der Erzgattirung von den Feuern Viodessos, Niaux, Lacour und Mas-d'Azil 1841. Nr. 3 do., 1842. Nach François geben diese Erze in einigen Anlagen bis zu 32,78 Proc. und wurden als gut bezeichnet, obwohl der Eisenabgang bis zu 12 und 13 Proc. stieg.

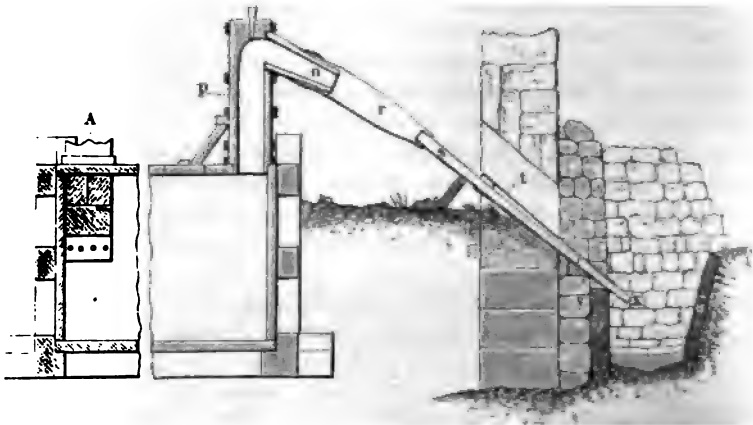
Die Röstung wird in einfachen Oefen von quadratischem, kreisrundem oder ovalem Querschnitt ausgeführt, welche 1,7 bis 2,3 Meter Höhe, bis 2,5 Meter inneren Durchmesser haben und 300 bis 400 Quintals (200 bis 800 Centner) Erz, welches mit Holz abwechselnd aufgegeben wird, fassen; die Temperatur darf nie bis zur anfangenden Schmelzung steigen, weil dies dem Zwecke der Auflockerung entgegen wirken würde.

**Der Heerd.** Der Heerd besteht aus einer im Grundriss vierseitigen, auf drei Seiten von Mauerwerk, welches in Thon oder Stein aufgeführt

<sup>1)</sup> Op. cit. p. 107. — <sup>2)</sup> Op. cit. p. 138.

ist, umschlossenen Vertiefung (*creuset*), welche sich mit der vierten Seite an die Hauptwand des Hüttengebäudes anlehnt. Von letzterer ist sie nur durch eine kleine Mauer (Formmauer, *piech d'el foc*), Fig. 25 g, getrennt, durch welche der Wind zugeleitet wird. Dies Feuer ist in den

Fig. 25.



Figuren 25, 26 und 27 dargestellt, deren erstere einen Verticalquerschnitt, deren zweite eine obere Ansicht, deren dritte eine **perspectivische Ansicht** giebt. Die Dimensionen sind sehr verschieden, gewöhnlich aber ist die Breite und Länge 2,50 bis 3 Meter und die Höhe 0,7 bis 0,9 Meter<sup>1)</sup>. Karsten<sup>2)</sup> unterscheidet die eigentlichen catalonischen Feuer von 20 Zoll Länge und Breite und 16 Zoll Tiefe, bei einer Höhe der Form über dem Boden von etwa 9 Zoll; die navarrischen Feuer von 30 Zoll Länge, 23 bis 24 Zoll Breite und 24 Zoll Tiefe, bei einer Höhe der Form von 14 bis 16 Zoll über dem Boden; und die biscayischen Feuer von 40 Zoll Länge, 30 bis 32 Zoll Breite, und 27 Zoll Tiefe, bei einer Höhe der Form von 16 Zoll über dem Boden.

Die Vorderseite oder Schlackenwand *LL*, Fig. 26 (*la main, le laitairol*) ist vertical und meist aus zwei starken schmiedeisernen Platten (Zacken, *laitairoles*) gebildet, welche einen mit einem kürzeren Eisenstück (*respalme*) unten ausgefüllten, zur Stütze der Brechstange beim Herausheben des Deuls dienenden Zwischenraum zwischen sich lassen. In dem darunter liegenden mit Thon ausgestopften Theil dieses Zwischenraumes befindet sich eine Oeffnung, Fig. 27 (*le chio*) zum Abstechen der Schlacke. Das Bruststück (*la plie*) bedeckt die Vorderzacken und ist mit einer Seite fest in der Formwand eingelassen, während es auf dem derselben gegenüberliegenden Zacken aufruhrt und durch einen alten Hammerkopf (wie in Fig. 27) oder durch einen schweren Stein festgehalten wird. Ueber

<sup>1)</sup> François, Recherches p. 5. — <sup>2)</sup> Eisenhüttenk. IV, 293.



diesem Bruststück liegt, vor demselben hervortretend, die zum Zusammenhalten der Kohlen dienende, zum Heerde etwas geneigte Vorheerd-

Fig. 26.



Fig. 27.



platte (*la banquette*). Die Formwand (*côté des porges*) besteht unterhalb der Form aus zwei über einander stehenden eisernen Zacken (*porges*), oberhalb ersterer, wie die Formmauer (*piech d'el foc*), aus Stein (*parédou*). Die Rückwand *CC* (*la cave*) besteht ganz aus Stein, mit Thon als Mörtel. Sie neigt sich um etwa  $9^{\circ}$  vom Lothe in den Heerd. Die der Formwand gegenüberliegende Gichtwand (*fore ou contrevent, O*) besteht aus schmiedeisernen, zum Theil auch nach oben zu gusseisernen Stücken oder Balken (*massoques*), welche nach Aussen von gleich hohem Mauerwerk gestützt werden. Sie hat eine beträchtliche Neigung aus dem Feuer. Der Boden besteht aus einem Block Granit, Gneiss, Glimmerschiefer, Sandstein, sogar auch Kalkstein und besitzt eine solche Grösse, dass er, ohne

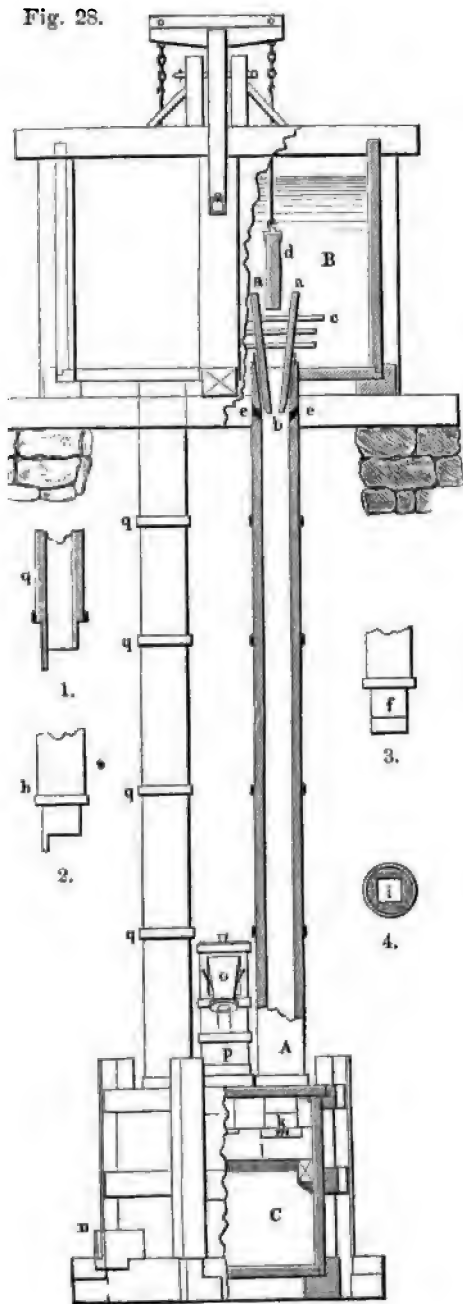
Zerstörung der Feuerwände, ausgewechselt werden kann. Er wird von einer Schlacken- oder Thonunterlage getragen.

Die Form besteht in einer etwas abgeplatteten konischen Kupfer-  
röhre von 0,48 Meter Länge. An der Mündung im Feuer ist die obere  
Seite lippenartig um 0,01 bis 0,02 Meter gegen die untere verlängert,  
und die Oeffnung bildet ein unregelmässiges Oblongum von etwa 0,042  
Meter Breite und 0,033 Meter Höhe. Die Neigung der Axe der Form  
ist etwa  $40^{\circ}$  gegen den Horizont. Die Oberlippe ragt über die Form-  
wand um etwa 0,225 Meter in den Heerd, doch richtet sich dieses Vor-  
ragen hauptsächlich nach der Art der angewandten Holzkohle. Die Düse  
steht um 0,30 bis 0,53 Meter gegen die Formmündung zurück.

Das Wassertrommelgebläse (*trompe*) ist die fast allein angewandte  
Gebläsemaschine der catalonischen Feuer, wenigstens im Departement  
Ariège <sup>1)</sup>. Es soll 1640 in Italien erfunden sein. Ein solches Gebläse ist  
in den Figuren 28 bis 33 abgebildet. Es besteht aus einem starken hölzernen  
Wassersammelkasten *B* von etwa 10 Cubikmeter Inhalt (*paicheron*), dem  
hölzernen Windkasten *C* und gewöhnlich zwei verticalen Röhren (*arbra*)  
*AA*, welche die beiden ersteren mit einander verbinden. Die obere  
Mündung jedes Rohres ist durch zwei flache Holzstücke (*étranguillons*) *b*,  
die durch die Querlatten *c* festgehalten werden, verengt. Unterhalb der  
so verengten Mündung sind die Luftereinstromungsöffnungen *ee* ange-  
bracht. Der Windkasten hat (wie dies Fig. 30 zeigt) einen trapezoidalen  
Horizontalquerschnitt. An der breiteren Seite münden von oben die  
Röhren *AA* ein, an der schmäleren dagegen erhebt sich aus dem Deckel  
das Windleitungsrohr (*l'homme*) *p* (Fig. 28), welches zuerst mit quadrati-  
schem Querschnitt vertical aufsteigt und dann knieförmig umgebogen in eine  
runde Röhre (*burle*) *O* ausmündet. An diese letztere schliesst sich ein mit  
der Düse (*canon de bourec*) *s* verbundener Lederschlauch (*bourec*) *r* (Fig. 32).  
Die Düse ist meist aus Eisen, zuweilen aus Kupfer. Schliesslich ist in  
dem Deckel des Windkastens noch eine für gewöhnlich durch eine Klappe  
verschlossene Oeffnung, gross genug, um einem Menschen behufs der Rei-  
nigung den Eintritt zu gestatten. An einer Seite des Windkastens be-  
findet sich die Oeffnung *n* zum Abfluss des Wassers, deren Grösse genau  
regulirt sein muss. Unter den Mündungen der Einfallröhren entlang von  
Seite zu Seite erstreckt sich eine starke Holztafel (*banquette*) *l*, deren  
Oberfläche mit Stein oder Gusseisen (*m*) belegt ist.

**Wirkungsweise des Wassertrommelgebläses.** Wird die die  
Zuströmungsöffnung verschliessende keilförmige Schütze *d* gehoben, so  
fällt das Wasser in die Röhren *A*, es entsteht, da dasselbe nicht den  
ganzen Querschnitt des Rohres ausfüllt, ein luftverdünnter Raum und

<sup>1)</sup> François, p. 286.



Strömungsgebläse zu Montgallard (Ariège), nach Richard.  
 1. Querschnitt des unteren Endes eines Rohres. 2. Seitenansicht  
 des unteren Endes eines Rohres. 3. Vorderansicht des unteren  
 Endes eines Rohres. 4. Querschnitt eines Rohres.

die Luft strömt durch die Schlitz *ee* nach. Das Wasser gemischt mit Luft gelangt in den Windkasten und wird dort beim Aufschlagen auf die Bank *l* und Zerstreuen in feine Strahlen zum grössten Theil von der Luft befreit. Das Wasser strömt durch die Oeffnung *n*, welche stets durch eine hinlänglich hohe Wassersäule bedeckt sein muss, damit nicht zugleich Luft entweiche, der Wind dagegen durch das Rohr *p*.

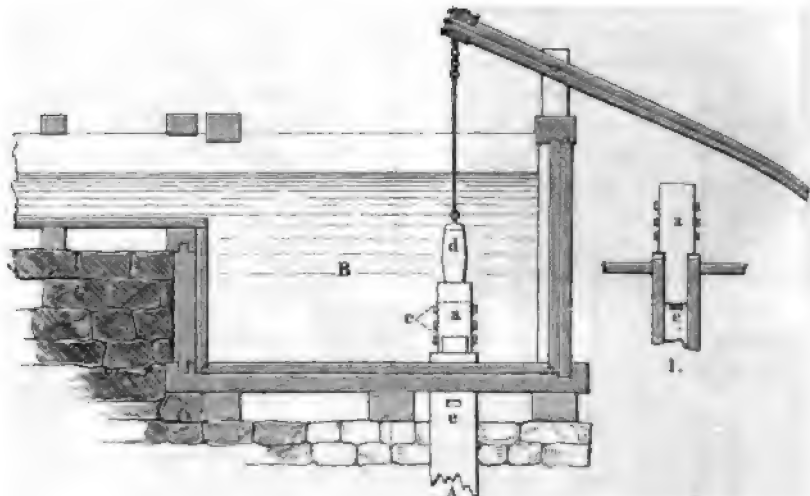
Einzelheiten der Construction des Sammelkastens ergeben sich aus Fig. 29 (a. f. S.); statt der Zuführungsöffnungen für die Luft *ee* hat man auch die aus Fig. 31 ersichtliche Construction mit röhrenartigen Ansätzen bis über den Wasserspiegel *DE* (*trompilles*). Einzelheiten des Windkastens sind aus Fig. 30 ersichtlich.

Eine andere einfachere Form des Windkastens, welche einen kreisrunden Querschnitt hat, ist in Fig. 32 im Durchschnitte und Fig. 33 im Querschnitt in Verbindung mit dem Feuer angegeben. Sie wird von den Franzosen *tine* genannt.

Die Menge des erzeug-

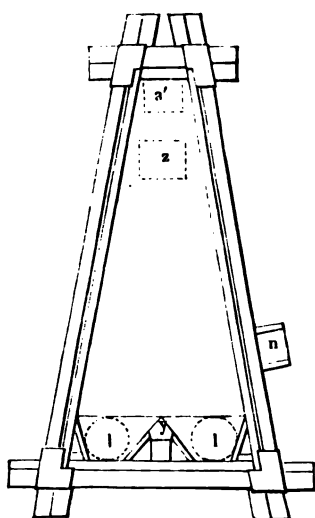
ten Windes kann durch das Wasserquantum, welches durch die Einfäll-

Fig. 29.



Wassersammelkasten, Längsschnitt zwischen den Einfällröhren *AA* der Fig. 28.  
1. Durchschnitt durch den oberen Theil eines Einfällrohres parallel zu den Hölzern *ee*.

Fig. 30.



Ansicht, worin die punktirten Kreise *1* die Stellung der Einfällröhren zeigen, *z* die des Mannlochs, *a'* die des Windrohres *p*.

Fig. 31.

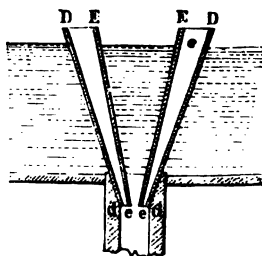
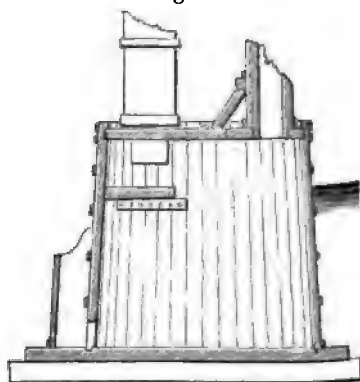
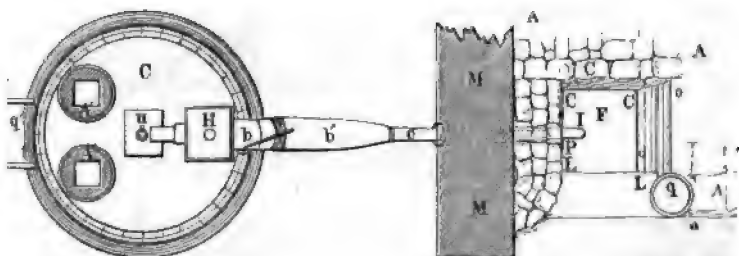


Fig. 32.



ren strömt, regulirt werden und mithin durch die Schütze (*d* in Fig. 29);  
e kann zu dem Zwecke vermittelst eines Hebels vom Feuer aus ge-

Fig. 33.



en oder gesenkt werden. Die Pressung des Windes, welche gewöhnlich  
ch ein Quecksilbermanometer gemessen wird — es kann dasselbe in  
Loch am oberen Ende des Windrohres *p* (Fig. 28) eingesetzt wer-  
— ist bei diesem Gebläse sehr gleichmässig; im Uebrigen aber we-  
tlich abhängig von der Höhe der fallenden Wassersäule. Im Départ-  
ent d'Ariège ist letztere 9 bis 10 Meter, in anderen Gegenden meist  
7 bis 8½ Meter; man kann so eine Pressung von 0,0855 bis sogar  
945 Meter (3,27 bis 3,61 Zoll) Quecksilber erzielen, begnügt sich in-  
sen meist mit 0,0675 Meter (2,47 Zoll). Weit weniger Einfluss hat  
h den Beobachtungen Richard's die Höhe der Wassersäule über der  
ndung der Einfallröhren auf die Pressung der Luft.

**Vorzüge und Nachtheile des Wassertrommelgebläses.** Die  
züge des Wassertrommelgebläses beruhen in der Einfachheit seiner  
struction, der geringen Kostspieligkeit seiner Unterhaltung und in  
gleichmässigen Windstrom. Dagegen hat es den Nachtheil, stets  
nasse Luft zu erzeugen, nicht nur deshalb, weil letztere mit Feuch-  
keit gesättigt ist, sondern auch weil sie beträchtliche Mengen Wasser  
hanisch mitreisst und in das Feuer führt. Diese Feuchtigkeit der  
t hat nun gerade für den vorliegenden Process keinen sehr üblen  
fluss, insoweit dadurch eine Abkühlung hervorgerufen wird, wohl  
r insofern, als durch die Wassertheilchen in kälteren Klimaten leicht  
Einfrieren der Windröhren und somit eine Verstopfung oder gar  
sprengung derselben eintritt <sup>1)</sup>. Der Wirkungsgrad dieser Art des  
bläses ist zwar nur etwa 0,1 bis höchstens 0,15, nach Rittinger so-  
nur 0,05 <sup>2)</sup>, d. h. das frei fallende Wasser verrichtet eine 10- oder gün-  
sten Falls nur 6,6-, nach Rittinger dagegen 20-mal grössere Arbeit,  
es für den beabsichtigten Zweck leistet; aber in den Gegenden, wo  
überhaupt die Wassertrommel anwendet, ist gewöhnlich reichlicher

<sup>1)</sup> Tunner, die Stabeisen- und Stahlbereitung I, S. 180. — <sup>2)</sup> Oesterr. Zeit-  
ift f. Berg- u. Hüttenw. Jahrg. 1856. Nr. 35.

Ueberfluss an Wasser vorhanden <sup>1)</sup>. Die schönsten Wassertrommelgebläse befinden sich nach Weisbach <sup>2)</sup> zu Lauffen am Rheinfall bei Schaffhausen, wo nicht nur zwei Frischfeuer und ein Stahlfeuer, sondern auch der Hohenofen mit Wind versorgt wird.

**Berechnung des Wirkungsgrades.** Eine theoretische Berechnung des Wirkungsgrades eines Wassertrommelgebläses führt nach Weisbach <sup>3)</sup> auf die Formel:

$$\text{Wirkungsgrad } \eta = \frac{Q^2 a_1 - (Q + Q_1)^2 (k - x)}{Q (Q + Q_1) h},$$

wenn  $Q$  die Menge des Aufschlagwassers,  $Q_1$  die eingesaugte Windmenge,  $a_1$  die Höhe der Einfallröhre von den Sauglöchern bis zum Unterwasserspiegel gemessen,  $k$  der durch die Höhe einer Wassersäule gemessene äussere Luftdruck,  $x$  der auf gleiche Weise gemessene Luft- und Wasserdruck an der Einmündung der Saugröhren in das Fallrohr und  $h$  das ganze Gefälle des Gebläses bedeutet; woraus sich ergibt, dass dieser Wirkungsgrad um so grösser ausfällt, je grösser die Länge  $a_1$  der Einfallröhren, je kleiner die Windmenge  $Q_1$  im Verhältniss zur Wassermenge  $Q$  ist und je mehr sich der innere Luft- und Wasserdruck  $x$  dem äusseren Luftdruck  $k$  nähert und je mehr das Gebläse Gesamtgefälle ( $h$ ) hat.

Bei einem Fassungsraum des Windkastens (der Trommel) von 20 bis 30 Cubikfuss auf je ein Einfallrohr, 15 bis 30 Fuss Gefälle und einer Aufschlagwassermenge von 2 bis 3 Cubikfuss pro Secunde erhält man in gleicher Zeit  $1\frac{1}{2}$  bis 4 Cubikfuss Wind von der oben genannten Pressung <sup>4)</sup>. Sechs Wassertrommeln, welche von Baumgarten zu St. Johann am Brückel in Kärnten erbaut sind und ein Totalgefälle von 15 Fuss haben, brauchen 15 bis 18 Cubikfuss Aufschlagwasser pro Secunde und liefern in derselben Zeit durch vier Düsen 8 bis 9 Cubikfuss Wind mit 1,8 Zoll Quecksilber Pressung. Ein anderes mit ungefähr 28 Fuss Gefälle liefert bei ungefähr 4 Cubikfuss Aufschlagwasser  $3\frac{1}{2}$  bis 4 Cubikfuss Wind aus einer Düse, von derselben Pressung wie die vorherigen. Tunner <sup>5)</sup> stellt diese als Beispiele vorzüglich construirter Wassertrommelgebläse hin, obgleich auch sie nicht ganz fehlerfrei seien.

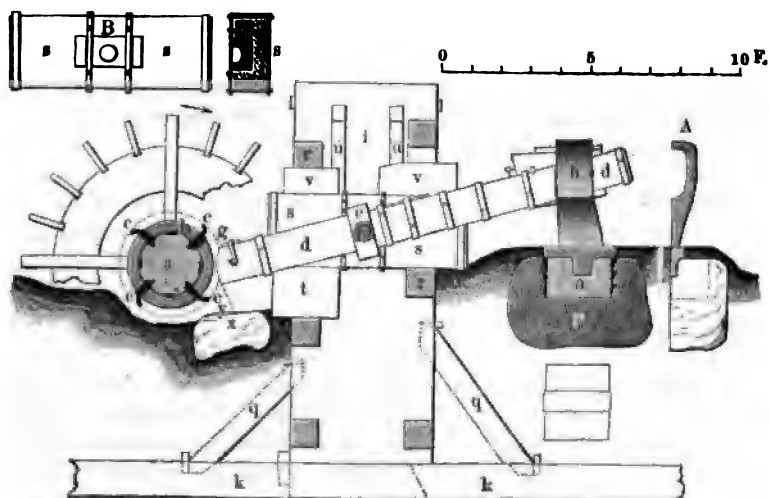
**Hammer und Amboss (hammer and anvil).** Der Hammer (Fig. 34), welcher durch ein Wasserrad bewegt wird, ist in der Regel ein Schwan-

<sup>1)</sup> Vergl. Expériences faites sur la trompe du ventilateur des mines de Rancié, suivies de quelques observations sur les trompes en général. Par M. d'Aubuisson, Annal. des mines 2. s. 4. 1828. p. 236 u. 244, ferner Expériences faites sur les trompes des forges de Vic-Dessos (Ariège), Annal. des mines 8. 1823. p. 595. —

<sup>2)</sup> Lehrb. d. Ingenieur- u. Maschinenmechanik. III. 2. Abthl. S. 1184. — <sup>3)</sup> Op. cit. S. 1186. — <sup>4)</sup> Loc. cit. 1184. Vergl. auch Karsten, Arch. Bd. 8 und Magnus, Ueber die Bewegung der Flüssigkeiten, in dem Ber. der königl. Akad. der Wissenschaften zu Berlin. 1848. — <sup>5)</sup> Stabeisen- und Stahlbereitung I, 186.

hammer, d. h. ein Hammer, dessen Drehpunkt (*f*) am Helm (*stale*) *d* zwischen dem Hammerkopf (*head*) *h* und dem Angriffspunkt am Ende

Fig. 34.



des Helms (dem Schwanz, *tail*) *g* liegt, welcher also ein zweiarmer Hebel ist. An der Wasserradwelle (*a*) sind vier Däumlinge oder Frösche (*ams*) *cc* befestigt, welche den Schwanz herabdrücken und dadurch den Hammerkopf heben. Der Hammerhelm (*dd*), welcher gewöhnlich aus Buchenholz besteht und mit Eisenbändern verstärkt ist, hat 4,30 Meter Länge, die Hubhöhe des Hammerkopfes beträgt 0,35 bis 0,47 Meter und wird durch ein am Schwanze befestigtes Stück Buchenholz von grösserer oder geringerer Dicke (*g*), welches die Stösse der Frösche aufnimmt, normirt. Die Zapfen (*pivots*) des Hammers (*f*) laufen in Lagern von Schmiedler Gusseisen (*B*), welche in starke eichene Blöcke (*s*) eingelassen sind. Letztere sind in dem gleichfalls eichenen Hammergerüst *iqrk* durch Seile (*v* und *w*) befestigt. Der in die Hüttensohle unterhalb des Schwanzes eingelassene, mit einer Eisenplatte (*y*) bedeckte Stein (*x*) dient als Rollstock, zur Beschleunigung des Herabfallens, und bewirkt, dass man 100 bis 125 Schläge in der Minute geben kann.

Der Amboss (*z*) besteht aus Eisen, welches mittelst einer vorspringenden Feder (*projecting piece, tenon*) in einem schweren gusseisernen Block (*a*) befestigt ist. Letzterer ruht auf dem Steinblock *p*.

**Arbeiter.** Zu einem catalonischen Feuer gehören acht Frischer (*for-men, engl., forgers, fr.*). Die Arbeiten vertheilen sich folgendermaassen: ein Obermeister (*foreman, engl., foyer, fr.*) steht an der Spitze, baut das Feuer, beaufsichtigt das Gebläse und schmiedet nebenbei zum Theil das Eisen in Stäben aus. Ihm steht ein Gehülfe zur Seite. Ein Hammerschmied

(*hammerman*, engl., *maillé*, fr.) hat die mechanischen Vorrichtungen (Wasser-rad, Hammer, Gezähe) in Ordnung zu halten und das Zängen (*shingling*) der Luppe zu leiten, und mit dem Obermeister das Eisen zu Stäben zu schmieden. Zwei Frischer (*smelters*, engl., *escolas*, fr.) leiten abwechselnd je eine Charge des Luppenfrischprocesses, jeder unterstützt von einem Gehülfen. Ausserdem sind noch zwei Leute für den kaufmännischen Theil des Betriebs (*businessmen*) vorhanden, deren einer (*keeper*) die Materialien- und Productenverwaltung führt, während der andere (*manager*) die mercantilen Arbeiten des Geschäftes leitet.

**Ausführung des Processes.** Eine abgewogene Charge von 12 Quintals oder 487 Kilogramm, d. h. 974 Pfund Erz wird unter dem Hammer zu mehr oder weniger grobem Pulver und Stücken von nicht über 0,05 bis 0,06 Meter Durchmesser zerkleinert und dann durch Sieben in Stücke (*lumps*, engl., *mine*, fr.) und Erzklein (*powder*, engl., *greillade*, fr.), welches letztere eine grössere Menge erdiger Beimengungen enthält, getrennt. Die Zwischenräume des Siebes haben 0,01 Meter Weite. Das Erzklein wird stark mit Wasser angefeuchtet zur Rechten des Feuers in passender Entfernung aufgehäuft. Bei gutem Brauneisenstein kann das Erzklein wohl bis zur Hälfte des gesammten Rohmaterials steigen <sup>1)</sup>. Aus dem Feuer, welches noch von der vorigen Charge so heiss ist, dass die Zacken zum grossen Theil rothglühend sind, werden die darin befindlichen glühenden Kohlen und Rückstände zuvörderst herausgeschafft, d. h. das Feuer wird gereinigt (*cleaned*, engl., *nettoyé*, fr.). Hierauf wird es mit frischer Holzkohle, welche durch ein schaufelähnliches Instrument zusammengestossen (*packed*, engl., *tassé*, fr.) wird, bis zur Formhöhe (*a* b in Fig. 35) gefüllt. Hierauf theilt man das Feuer vermittelt einer langen und breiten Schaufel in zwei Theile, in der Weise, dass beide durch eine den Formzacken parallele Ebene begrenzt werden und der nach diesen Zacken zu gelegene etwa  $\frac{2}{3}$  des ganzen Heerdraumes umfasst. In diesen Theil (also links der Schaufel) werden noch mehr Holzkohlen geworfen und zusammengestossen, wogegen auf der Gichtzackenseite nur noch wenige Kohlen nachgeworfen werden und dann der ganze Inhalt dieses Theils mit einem flachen Werkzeug stark zusammengepresst wird. Auf dieses feste Bett von Holzkohle kommt nun eine Lage Erz. Eine neue Kohlenschicht wird links von der eingesteckten Schaufel nach der Formseite zu, eine zweite Erzschicht rechts nach der Gichtseite zu aufgepackt und ebenso eine dritte Kohlen- und Erzschicht, worauf die Schaufel geschickt parallel dem etwas nach aussen geneigten Gichtzacken herausgezogen wird und nun zwei Mauern von Kohle (*M*, Fig. 35) und Erz (*R*) gegen einander stossend zurückbleiben. Der obere Theil der Erzmauer hat in Folge dessen zwei Böschungen, deren eine nach der Formseite zu gelegene (*d* f) mit angefeuchteter Kohlenlösch bedeckt wird, während die

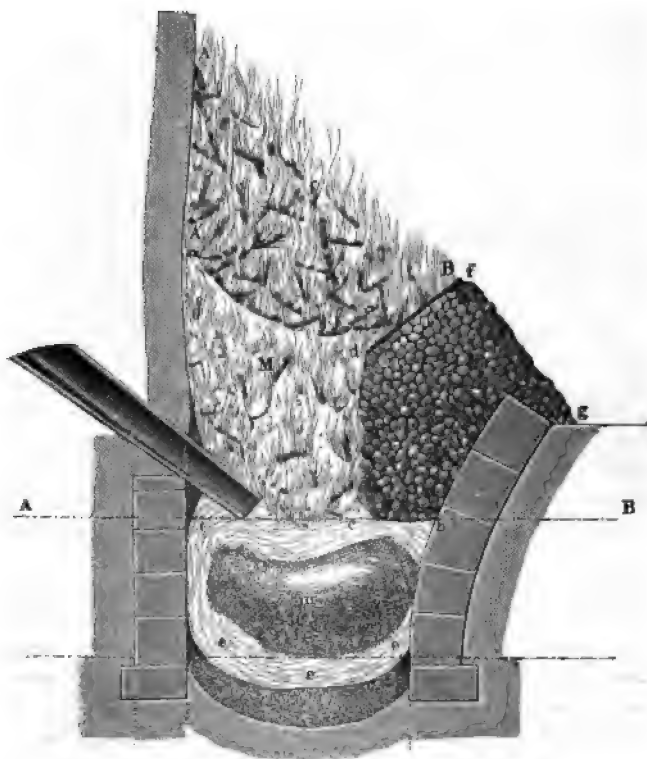
<sup>1)</sup> François, p. 271.



re (*fg*) mit dem natürlichen Böschungswinkel der Erzstücke auf die dplatten nach der Aussenseite des Feuers zu fällt. Schliesslich wird zwischen der oberen Kante der Erzwand (*f*) und der Formwand gene Raum noch mit Kohlenklein gefüllt und darauf wieder feuchte enlösche geschlagen. Dann wird das Gebläse angelassen.

Die nebenstehende Fig. 35, welche aus François' Werk Pl. V. Fig. 1 hnt ist, zeigt ein solches catalonisches Feuer zwar bereits in Thätig- aber die eben beschriebene Anordnung ist daraus sehr gut ersicht-

Fig. 35.



Vorausgesetzt, der Heerd ist richtig construirt und gut geleitet, ntweichen sehr bald aus dem nicht mit Holzkohle bedeckten Theile Erzwand *fg* zahlreiche blaue Flämmchen. Zeigen sich solche der Böschung zur Linken *fd*, so wird sofort feuchte Kohlen- ie aufgeschlagen. Nach wenigen Minuten, während welcher das ackenloch im Vorderzacken mit Thon geschlossen wird, schwächt das Gebläse (auf 0,027 Meter Quecksilber) ab. Um den nun fol- len (nach Richard's Angaben) beschriebenen Verlauf der Arbeit zu

verstehen, ist es nöthig voranzuschicken, dass das Eisen schliesslich in Gestalt eines grossen Klumpens oder Deuls (*loupe* oder *masse*) unterhalb der Form gewonnen wird, dass dieser darauf unter einem schweren Hammer (*helve*) gezängt und in drei Stücke oder Schirbeln zerschroten wird, deren mittleres *massoque* heisst, während die beiden anderen den Namen *massoquettes* führen. Diese Schirbeln werden während der fortschreitenden Erzreduction in demselben Feuer mehrfach erhitzt, wozu den nöthigen Raum die Formseite des Feuers gewährt, und zu Stäben ausgeschmiedet. Von dieser gleichzeitigen Arbeit kann bei der folgenden Beschreibung abgesehen werden.

In den in vollen Betrieb gesetzten Heerd wird jetzt der Wind mit ganzer Stärke (also etwa 0,0812 Meter Quecksilbersäule) eingelassen. Sowie Kohle und Erz herabsinken, werden sie durch neues Material von Zeit zu Zeit ergänzt, wobei das Erz im Zustande des Erzkleins (*greillade*) aufgegeben wird. Jede neue Gicht wird mit Wasser besprengt. Diese Operationen, die erste Periode des Processes, dauern ungefähr 1 Stunde und 13 Minuten. Nach den ersten 8 Minuten dieser Periode wird der Wind wieder auf eine Pressung von 0,0361 Meter abgeschwächt und bleibt auf derselben. Am Schlusse der Periode wird der Wind dagegen auf 0,0451 Meter verstärkt. Der Heerd wird (bei Beginn der zweiten Periode) noch einmal mit Holzkohle und Erzklein beschickt und dann nach 1 Stunde 46 Minuten eine kleine Menge gröblich zerschlagener Gaarschlacke von dem letzten Deul an Stelle des Erzes aufgegeben. Nach 1 Stunde 59 Minuten wird das Schlackenloch zum ersten Male geöffnet und die gebildete Rohschlacke (*tap-cinder*, engl., *scories lourdes*, fr.) abgestochen, mit Wasser abgekühlt, in den Heerd zurückgebracht und mit Holzkohle bedeckt.

In 2 Stunden 22 Minuten wird der Wind plötzlich auf 0,0632 Meter Quecksilbersäule verstärkt und hiermit die dritte Periode begonnen. Das Erz in Stücken (*mine*) wird nun zum ersten Male in das Feuer gebracht, indem ein Stab zwischen den Gichtzacken und das darüber liegende Erz gebracht und von letzterem etwas in den Heerd geworfen wird. Dies nennt man „*donner la mine*.“ Inzwischen werden noch Holzkohle, Erzklein und Wasser von Zeit zu Zeit aufgegeben. Nachdem abermals Schlacke abgestochen und dann das Schlackenloch offen gelassen, fängt sich (nach 2 Stunden 56 Minuten) die Flamme an weisslich zu färben, ähnlich wie wenn man Eisen in Sauerstoffgas verbrennt. Sofort wird nun das Schlackenloch geschlossen.

Nach 3 Stunden 4 Minuten lässt man die Pressung des Windes auf 0,0722 Meter Quecksilbersäule steigen und die vierte Periode beginnt. Dieselben Operationen wiederholen sich. Von der abgestochenen Schlacke wird die sehr schwere in das Feuer zurückgebracht. Jetzt (nach 3 Stunden 33 Minuten) ist auch das Ausschmieden der Schirbeln von der vorigen Arbeit vollendet. Merkwürdig ist das Auftreten eines gelben Pulvers, welches die Kohlen stets gegen Ende der vierten Stunde bedeckt.

Die fünfte Periode beginnt nach 3 Stunden 50 Minuten mit Erhöhung der Windpressung auf 0,0812 Meter Quecksilbersäule. Holzkohle und Erzstücke werden von Zeit zu Zeit zugeführt. Die Flamme ist etwas weniger blau geworden, die Holzkohle ist überall an der Oberfläche des Heerdes in Brand, der ganze Erzwall ist unter der Holzkohle verschwunden. Nach 3 Stunden 59 Minuten wird Schlacke abgestochen und die Flamme schlägt mit starkem Geräusch aus dem Schlackenloch. Nach 4 Stunden 19 Minuten kann man bereits erkennen, dass der Deul eine beträchtliche Grösse unter der Holzkohlendecke einnimmt. Holzkohle wird jetzt reichlich aufgeschüttet, die Schlacke, welche nun sehr eisenarm (*maigre*) ist, wird von Zeit zu Zeit abgestochen und neues Erz von der Gichtseite eingeführt. Nach 5 Stunden 29 Minuten bricht der Frischer die Ecken des Deuls am Vorderzacken ab und stösst die im Heerde zwischen den Holzkohlen zerstreuten kleinen Stücke Eisen zusammen, um sie mit dem Deul zu vereinigen. Diese Operation heisst das Deulmachen (*la baléjade*). Nach 5 Stunden 38 Minuten bricht der Frischer die übrigen noch vorspringenden Ecken und Unebenheiten des Deuls los, entfernt alle an den Heerdwänden anhängenden Eisentheile und vereinigt sie mit der Hauptmasse. Nach 5 Stunden 43 Minuten wird die Flamme plötzlich weiss und sehr hell, was, wie die Frischer sich ausdrücken, ein Zeichen ist, dass das Eisen sich selbst verzehrt oder verbrennt (*se mange*). 3 Stunden 3 Minuten nach Anfang der Operation wird das Gebläse abgestellt und die Düse zurückgezogen. Die den Deul bedeckende Holzkohle wird auf die Heerdplatten an der Gicht gezogen und mit Wasser ausgelöscht. Eine starke Brechstange wird nun durch das Schlackenloch unter den Deul eingeführt und der letztere durch Wuchten nach und nach gelüftet und dann (wie dies Fig. 27 zeigt) mit anderen Brechstangen von oben herausgehoben.

Die hier angeführten Zeiten sind etwas länger als bei ganz regelrechtem Verlauf nöthig, was daher rührt, dass bei diesem von Richard gewählten Beispiel die Form etwas fehlerhaft war, in Folge dessen auch mehr Holzkohlen aufgingen.

Die ganze Charge (*fire* oder *heat*) dauerte also 6 Stunden 3 Minuten. Es wurden dabei nach Richard 106,62 Kilogramm = 213,24 Pfund Wasser verdampft, wovon 51,5 Kilogr. oder 103,0 Pfd. aufgespritzt wurden, während das Uebrige aus dem Material stammte. Die gesammte Windmenge betrug 2800,03 Kilogr. = 5600,06 Pfd., oder durchschnittlich pro Minute 1,27 Kilogr. = 2,54 Pfd. An Holzkohle wurden 544,7 Kilogr. = 1089,4 Pfd. oder nach dem Volumen 2,412 Cubikmeter = 78,018 Cubikfuss verbraucht. An Erz wurden ungefähr 487 Kilogr. = 974 Pfd. verbraucht und lieferten 151,6 Kilogr. = 303,2 Pfd. Stabeisen.

Nach François werden in den catalonischen Feuern von Ariège im Allgemeinen 100 Kilogr. verkäufliches Stabeisen aus 312 Kilogr.

Erz erhalten, bei einem Aufgang von 340 Kilogrm. Holzkohlen und einer Zeitdauer von 6 Stunden pro Charge.

Nach Richard geben bei guter Arbeit dagegen 100 Gewichtstheile Erz 31 Thle. Stabeisen und 41 Thle. Schlacken mit 30 Proc. Eisen<sup>1)</sup>. Nach demselben Autor erfolgten in dem Feuer zu Ressecq von 100 Thl. Erz 31,2 Thle. Stabeisen und 50,2 Thle. Schlacke oder 31 Thle. Stabeisen und 51,8 Thle. Schlacke. Dabei hatte man die Schlacken vor dem Wägen sorgfältig von anhängendem Schmutz befreit und sie getrocknet. Da die Schlacken grösstentheils zur Halde gehen und seit Jahrhunderten auf Wegen und in Wasserläufen zerstreut liegen, so kann man auf den Verlust an Eisen schliessen. Richard berechnete von den 40 Feuern im Ariège-Departement bei 1000 Chargen jährlich einen Eisenverlust in derselben Zeit durch die Schlacken von 2,400,000 Kilogramm oder 48,000 Centner.

Ein guter catalonischer Deul ist ein mehr oder weniger kugelförmiger Klumpen, glatt an der Aussenseite und frei von unregelmässigen Vorsprüngen und Ansätzen; seine obere Fläche zeigt eine der Richtung der Form entsprechende Einsenkung. Die Charaktere der Schlacken geben wichtige Kennzeichen für den Gang des Feuers. Sie sind im Allgemeinen bläulich-schwarz, müssen leicht fliessen und nach dem Abschrecken mit Wasser leicht und zerreiblich sein. Fliessen sie träge oder werfen sie bei der Berührung mit der Luft Funken, so ist das ein Zeichen, dass sie metallisches Eisen mechanisch eingeschlossen enthalten. Da indessen die zuerst abgestochenen Schlacken häufig viel Eisen enthalten, so werden sie in das Feuer zurückgegeben.

Bei einem guten Ofengange muss das Auge der Form helle, weisse Gluthfarbe zeigen.

**Theorie des Processes.** Richard und François haben die allmählig eintretenden Veränderungen, welche in dem catalonischen Feuer vor sich gehen, sorgfältig in den einzelnen Perioden des Processes geprüft und zu diesem Zwecke wurden Feuer von gleichem Gange zu verschiedenen Zeiten zwischen Anfang und Ende der Charge ausgelöscht. Das Folgende gründet sich wesentlich auf diese sehr genauen Beobachtungen, von denen die von François angestellten namentlich die Erscheinungen, die das Erz bei der Untersuchung unter dem Mikroskop zeigt, umfassen.

In Folge des eigenthümlichen Aufbaues des Erzwalles, dessen Stücke nur allmählig in das Feuer geführt werden, müssen die gasförmigen Producte der Verbrennung so viel wie möglich denselben durchdringen, da die Zwischenräume zwischen den einzelnen Erzklumpen keinen erheblichen Widerstand bieten. Kohlenoxydgas ist nun der Hauptbestandtheil dieser Gase und dasselbe wird das Erz in grösserem oder geringerem Grade reduciren, bevor es auf den Boden des Heerdes gelangen kann. Das Erz

<sup>1)</sup> Op. cit. 154.

welches Brauneisenstein ist, verliert zuerst bei verhältnissmässig niedriger Temperatur sein Hydratwasser und wird dadurch porös und zugänglich für die Gase. Deshalb ist auch gerade dies Erz so vorzüglich für den vorliegenden Process geeignet <sup>1)</sup>. Die Reduction wird in dem Erzwall allmählig von seiner Basis nach den oberen und äusseren Theilen zu fortschreiten und man wird daher zwischen diesen Grenzen alle Zustände vom metallischen Eisen bis zum unveränderten Erze vorfinden müssen.

Mit dem Niedergange in den Heerd wird das Erz einer entsprechend wachsenden Temperatur ausgesetzt, welche zuletzt hoch genug steigt, um die Verbindung der Kieselsäure mit den Erdbasen und einer nicht unbeträchtlichen Menge von Eisenoxydul zu einer sehr flüssigen Schlacke zu gestatten. Die Theilchen des reducirten Eisens vereinigen sich bei der eingetretenen Schweisshitze zu einem porösen Klumpen, dem Deul, welcher noch immer eine beträchtliche Menge Schlacke beigemischt enthält. Auch das Erz, welches im feinen Zustande als Greillade in den Heerd gebracht wird, erleidet eine Reduction bei gleichzeitiger Schlackenbildung und das Eisen vereinigt sich mit der Hauptmasse. Durch die heftigen und wiederholten Hammerschläge wird schliesslich die Schlacke aus dem Deul ausgetrieben und eine dichte Eisenmasse erzielt.

Da das Erzklein (*greillade*) sich im Zustande groben Pulvers befindet, so bietet es der reducirenden Wirkung des aufsteigenden Kohlenoxydgasstromes und der glühenden Holzkohle, mit der es in Berührung kommt, eine grosse Oberfläche dar, und es wird sich daher schnell reduciren, worauf die kleinen gebildeten Eisentheilchen hinabsinken und sich zu einer Masse am Boden des Feuers ansammeln werden, ehe noch die Eisenerzstücke reducirt werden. Diese erste Eisenmasse wird Sauer (*principe du massé*, Urdeul) genannt; sie bildet eine dünne Lage über dem Heerdboden und nimmt die nachher niedergehenden Stücke reducirten Eisens auf. Es ist von Wichtigkeit, dass dieser Sauer sich in dem Mittelpunkte des Heerdes, d. h. weder zu hoch, noch zu tief, dagegen etwas mehr nach dem Hinterzacken zu ansammle. Sollte sich der Sauer schlecht angelegt haben, z. B. dicht an einem der Zacken, so muss er aufgebrochen und die Bildung eines neuen, besser gelegenen bewirkt werden <sup>2)</sup>. Zuweilen bilden sich zwei oder mehrere Sauer, aber dann kann ein guter und gleichartiger Deul nicht erhalten werden.

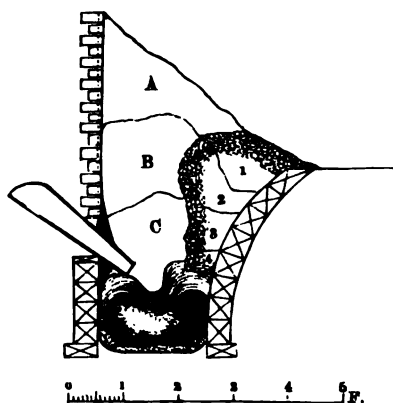
François hat den Ofen in mehrere verschiedene Zonen eingetheilt, welche den vorwaltenden chemischen Reactionen entsprechen sollen. Obgleich diese Zonen, wie sie Fig. 36 (a. f. S.) darstellt, nach den allmählichen und regelmässig auf einander folgenden Veränderungen, welche das Erz erleidet, angenommen und in der That in dieser Art in einem gut arbeitenden catalonischen Feuer vorhanden sind, so können sie doch je nach dem Gange des Feuers, der Art der Erze, der Menge von Holzkohlen und der Stärke des Gebläses sich sehr verschiedenartig gestalten. Wenn

---

<sup>1)</sup> François, p. 228. — <sup>2)</sup> François, p. 45.

man die Stückerze nun in Betracht zieht, so waltet in der Zone Nr. 1 die Röstung derselben vor, in Nr. 2 lässt sich Reduction und das Auftreten

Fig. 36.



von Häutchen metallischen Eisens wahrnehmen, in Nr. 3 nimmt die Reduction überhand, Kohlun- gung beginnt und zugleich die Verschlackung und Schmelzung der erdigen Substanzen. In Nr. 4 findet die schliessliche leb- hafte Reduction, Schmelzung der erdigen, verschlackten Substan- zen und zugleich Kohlun- gung statt <sup>1)</sup>.

Mit Rücksicht auf das Erzklein findet schon in Zone A (etwa 0,20 Meter unter der Oberfläche) Röst- ung und Reduction vorwaltend statt, in B (welche bis zu 0,50 Meter herabgeht) sind Reduction und

Schlackenbildung die charakteristischen Vorgänge; in C, welche das gebil- dete Schlackenbad (siehe Fig. 36) mit einschliesst, werden Reduction und Schmelzung vollendet <sup>2)</sup>. Am oberen Theil der Zone Nr. 1 befindet sich das Erz noch in einzelnen Stücken, welche zwar die Form des rohen Materials, aber weder dessen Farbe noch Textur haben. Die Farbe näm- lich ist aus dem Ockerroth in Blauschwarz mit schwachem Metallglanz übergegangen, die Textur ist dichter und feinkörniger geworden. Auf der ganzen Oberfläche jedes Erzstückes zeigen sich Risse und Sprünge, welche sich bis zu beträchtlicher Tiefe hinabziehen und jedes einzelne Bruchstück ist magnetisch. Die Gegenwart des Oxydoxyduls zeigt sich besonders durch die dichte und feinkörnige Textur und die blauschwarze Farbe an der Aussenfläche der Stücke und an den Seiten der Spalten, kurz derjenigen Theile, die am meisten der reducirenden Einwirkung ausgesetzt waren; die Lage des gebildeten Oxydoxyduls wird um so stärker, je tiefer das Stück in Zone Nr. 1 hinabrückt. Ist das Erz sehr zerklüftet, so wird es ganz und gar aus Eisenoxyd in Oxydoxydul über- geführt, ehe noch Eisen reducirt wird; wenn es dagegen sehr dicht und compact ist, so zeigt sich schon metallisches Eisen an der Oberfläche, während der innere Theil noch nicht ganz umgewandelt ist.

François theilt die folgende Analyse einer Mischung mehrerer Erzstufen verschiedener Grössen aus dem mittleren und unteren Theil der Zone Nr. 1 mit, wobei noch zu bemerken ist, dass sich das specifische Gewicht des rohen Erzes von 3,650 auf 4,545 erhöht hatte:

<sup>1)</sup> Op. cit. 226 bis 246. — <sup>2)</sup> Op. cit. 246.

Eisenoxyd . . . . .	49,21
Eisenoxydoxydul . . . . .	26,95
Manganoxydoxydul ( $Mn_2O_4$ ) . . . . .	4,12
Kalk und Magnesia . . . . .	6,00
Thon und Quarz . . . . .	12,55
Röstverlust (O und $CO_2$ ) . . . . .	1,05
	<hr/> 99,88.

Chemisch gebundene Kieselsäure war kaum mehr als im rohen Erze vorhanden. Die kohlen sauren Salze waren noch nicht vollständig ihrer Kohlensäure beraubt und Mangan oxyd noch nicht vollständig in Manganoxydoxydul verwandelt <sup>1)</sup>.

Unterhalb der Trennungslinie zwischen Zone 1 und 2 sind die Erze oberflächlich mit einer dünnen Eisenhaut bekleidet, welche sich auf dem Bruche deutlich sehen lässt und welche mit zunehmender Tiefe nach an Stärke wächst, nämlich von 0,001 bis 0,003 Meter. Unter dem Mikroskop zeigt sich diese Haut als eine verwirrte Anhäufung von Eisen theilchen und unvollständig ausgebildeter Schlacke. Der Kern des Erzes unter dieser Haut ist blauschwarz, schwach verglast, von Fett glanz und unebener Textur <sup>2)</sup>. Auf dem Bruche zeigen sich noch Spuren der Hauptspalten und die metallischen Theilchen, welche ihre Seiten be zeugen, sind noch in dem das Innerste bildenden Kern sichtbar <sup>3)</sup>.

François hat die folgenden Analysen des Erzes aus dieser Zone mitgetheilt, wobei zu bemerken ist, dass das specifische Gewicht von Nr. 1 = 4,695, von Nr. 2 = 5,250 war.

	1.	2.
Metallisches Eisen . . . . .	1,04	4,15
Eisenoxyd . . . . .	22,91	11,23
Eisenoxydul . . . . .	59,21	60,83
Manganoxyd . . . . .	4,02	5,50
Kalk und Magnesia . . . . .	5,20	9,93
Thon . . . . .	4,55	
Gebundene Kieselsäure . . . . .	2,10	8,47
	<hr/> 99,03	<hr/> 100,11

Nr. 1 ist aus dem mittleren, Nr. 2 aus dem unteren Theil der Zone genommen. Interessant ist das zunehmende Verhältniss der gebundenen Kieselsäure, besonders bei Nr. 2, wo fast die gesammte Kieselsäure sich noch in diesem Zustande befindet.

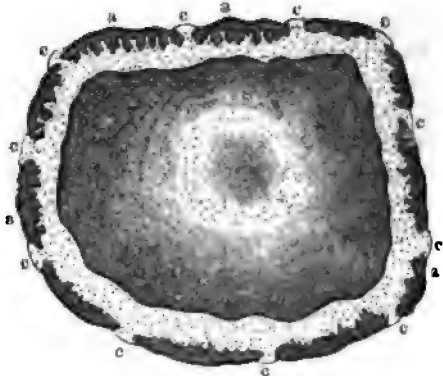
François fing auch die Gase aus der zweiten Zone auf und fand in ihnen Kohlensäure, obschon in geringerer Menge als in der ersten. übrigens giebt derselbe auch an, dass die Flamme eine grosse Menge mechanisch fortgeführten Holzkohlenstaubes enthalte. Richard <sup>4)</sup> erzählt, dass solche Holzkohle das ganze Dach der Hütte mehr als einen

<sup>1)</sup> François, p. 229. — <sup>2)</sup> A texture rugueuse, runzlicher Textur. — <sup>3)</sup> Noyées dans la pâte intérieure. — <sup>4)</sup> P. 160.

halben Fuss hoch bedeckt und in eigenthümlich gestalteten Stalaktiten von der Feuerwand über den Formzacken herabhängt.

In der dritten Zone greift nun die Reduction stark um sich. Die Erzstücke sintern jetzt mit ihren Kanten zusammen, ohne wesentlich ihre Form zu verlieren. Das metallische Häutchen bildet sich zu einer wirklichen Kruste von 0,002 und mehr Meter aus. Der Kern geht in eine weiche Masse über und zeigt sich vollständig verschlackt und aufgetrieben, namentlich in der Nachbarschaft der metallischen Kruste. In dem tieferen Theil dieser Zone, wo die Temperatur etwa 1000° C. sein soll, schreiten die beschriebenen Vorgänge rasch vorwärts und die Stücke mit ihrer Kruste runden sich ab. Schlägt man jetzt ein solches Stück entzwei, so zeigt sich stets eine schlackige, etwas metallische Masse innerhalb einer schmiedbaren Hülle von dunkelgrauer Farbe und häufig dem Aussehen und dem Korne des weissen Roheisens, *aaa* in Fig. 37.

Fig. 37.



François beschreibt die stahlartige Eisen (*feracireux*), als verunreinigt durch schlackige und oft krystallinische Substanzen. Die äussere Oberfläche ist besetzt mit Tropfen einer schmutzig grünlich-gelben Schlacke, welche durch die Poren der Hülle geschwitzt, oft mit blossen Auge, stets unter der Lupe sichtbar ist und in Fig. 37 die Bezeichnung *ccc* erhalten hat. Die Innerfläche der Kruste ist mit sich ver-

zweigenden stalaktitenartig vorspringenden Eisentheilchen (*aaa*) besetzt, welche das Anwachsen des metallischen Eisens von innen heraus anzeigen. Die innere Masse nämlich setzt bei fortschreitender Reduction Eisen an diese Vorsprünge ab, deren Enden in eine sehr flüssige und aufgeblähte chokoladenfarbige Schlacke eingetaucht sind, die reich an mikroskopischen Kügelchen metallischen Eisens ist. Der innerste Kern hat eine metallisch schwarze Farbe, ist glasig und vollständig verschlackt. Er ist erfüllt von Metallkügelchen und zeigt zahlreiche mikroskopisch kleine kugelförmige Hohlräume, deren Zahl und Grösse nach Aussen zu wächst. Die Hohlräume beweisen, wie François bemerkt, die Entwicklung und das Aufsteigen von gasförmigen Producten.

François hat die folgende Analyse des inneren Kerns eines Erzstückes in diesem Stadium mitgetheilt, welchen er als halbgeflossen, blasenreich, teigig, von metallschwarzer Farbe und glasiger Textur beschreibt und dessen mittleres specifisches Gewicht er zu 4,699 fand.



Kieselsäure . . . . .	27,50
Eisenoxydul . . . . .	41,20
Manganoxydul . . . . .	11,65
Kalk . . . . .	9,60
Magnesia und Thonerde . . . . .	2,50
Metallkugeln . . . . .	7,55
	<hr/> 100,00

Die metallische, als stahlartiges Eisen bezeichnete Kruste, welche etwa 30 Proc. Schlacke gemischt war, hatte ein specifisches Gewicht 5,540 bis 5,941. Diese beigemengte Schlacke zeigt unter der Lupe theilweise Krystalle und besteht aus einem Singulosilicat ( $3\text{RO}, \text{SiO}_3$   $2\text{RQ}, \text{SiO}_2$ ). Die innerhalb der metallischen Kruste befindliche Schlacke hat ähnliche Charaktere, aber ist stets mit mikroskopischen inen, verzweigten Eisentheilen angefüllt, und ist daran reicher, je näher sie an dem inneren Kerne liegt.

Das in der Zone 3 gesammelte Gas brannte mit der blauen Farbe Kohlenoxydgases und enthielt nur eine sehr kleine Menge Kohlenure und etwas Wasserstoffgas.

In der vierten Zone, deren Temperatur auf 1200 bis 1300° C. gesetzt wird, platten sich die Stücke ab und die Schlacke, mit welcher metallische Kruste verunreinigt war, schmilzt ab, während die Eisentheile, die bei der herrschenden Schweisshitze in Berührung kommen, sich zu einer schwammigen Masse vereinigen. Nach François hängt der Grad der Reduction, Schmelzung und Entwicklung der Eisenkruste von dem mehr oder weniger zerklüfteten Zustande des Erzes ab, welchen es in den beiden ersten Zonen angenommen hatte. Ist das Erz zu dicht oder fehlt es an den nöthigen Bestandtheilen (namentlich an Kieselsäure), um ein Singulosilicat zu bilden, so verzögert sich die Bildung der Kruste, welche ungleichmässig wird und eine zähe Schlacke abschliesst, so dass die Reduction sich verlangsamt. Das specif. Gewicht schwankt in Folge dessen zwischen 4,210 und 5,567. Ist das Erz dagegen leicht aufgelockert, so bildet sich eine gleichmässige Kruste von dichter Textur, deren specifisches Gewicht bis zu 7,063 steigt, welche wenige und leicht schmelzbare Schlacke enthält, zumal wenn Basen, wie Manganoxydul, zugegen sind. In dem erstern Falle kommt es oft vor, dass der Erzklumpen in die vierte Zone eintritt und erst eine schwache Eisenhaut ansetzt und dann sofort schmilzt und in das Schlackenbad am Boden des Herdes im Zustande eines sehr basischen Silicates fliesst, wovon die Folge natürlich eine sehr unvollkommene Reduction ist. Ebenso wie eine zu geringe Menge Kieselsäure, so kann auch eine zu grosse Menge Kalk zu dieser Erscheinung Veranlassung geben. — An der unteren Grenze der vierten Zone sind die Eisentheile der Kruste schon in grossem Maasse fest vereinigt.

François bemerkt, dass die das Bad am Boden des Feuers bildende Schlacke immer basischer als ein Singulosilicat sei in Folge der innigen

Berührung mit metallischem Eisen, dass sie sich aber bei einem in guten Gange befindlichen Feuer stets im Durchschnitt der Zusammensetzung eines Singulosilicates näherte.

François hat die folgenden Analysen der metallischen Kruste von Stücken aus der vierten Zone mitgetheilt.

	1.	2.	3.
Specifisches Gewicht . . . . .	6,140	6,215	7,063
Metallisches Eisen . . . . .	76,095	78,675	83,100
Schlacke . . . . .	23,100	20,400	15,620
Kohlenstoff . . . . .	0,605	1,055	1,250

Nr. 1 ist aus einem Feuer entnommen, welches gewöhnliches weiches Eisen (*fer doux ordinaire*) lieferte, Nr. 2 und 3 aus einem Feuer, welches auf Feinkorn- oder stahlartiges Eisen (*fer fort*) arbeitete. In diesen Proben hatte die Kohlunng schon in bedeutendem Maasse um sich gegriffen und das geschieht, wenn sich kein unreducirter Kern mehr findet und in Folge dessen kein sehr basisches Silicat gebildet werden kann, welches durch Reduction eines Theils des oxydirten Eisens das anliegende gekohlte Eisen wieder entkohlen kann, ein Vorgang, der bei der Darstellung des Schmiedeisens aus Roheisen durch den Frischprocess noch ausführlicher erläutert werden wird.

Das Gas, welches aus dieser Zone aufgefangen wurde, verbrannte mit der blauen Flamme des Kohlenoxydgases und enthielt nur Spuren von Kohlensäure.

Bei der Reduction des Erzkleins (*greillade*) treten dieselben Erscheinungen in derselben Reihenfolge auf wie bei der Reduction der an der Gichtzackenseite niedersinkenden Erzstücke, aber die Vorgänge folgen sich weit schneller, da nur kleine Erzstückchen mit einem zu ihrer Oberfläche geringen Inhalt der Einwirkung der Hitze und der Reduction unterliegen. Die allgemeine Charakteristik der Zonen A, B und C war schon oben gegeben; es bleibt hier nur noch Einzelnes zu erwähnen übrig. In der Zone B überziehen sich die Holzkohlen, welche sich zwischen den Stückchen des bereits in Folge eingetretener Schlackenbildung weich gewordenen Erzkleins befinden, mit einer sehr deutlichen Kruste metallischen Eisens, und ein derartiger Ueberzug lässt sich nicht allein über der Holzkohle bemerken, sondern auf der Oberfläche jedes festen unschmelzbaren Körpers, welchen man zwischen das schmelzende Erzklein schiebt. Es ist dies nicht die alleinige Wirkung des Contacts zwischen der Holzkohle und den leicht reducirbaren basischen Schlacken, sondern auch die Folge des durch die eingeblasene atmosphärische Luft erzeugten reducirend wirkenden Kohlenoxydgases, welches vorzüglich in die Räume zwischen den eingeschobenen Körper und der metallischen Masse dringt, weil es dort bei seinem Aufsteigen durch das Feuer den geringsten

lerstand findet. Die angedeutete Tendenz eines sehr basischen Silicates, den Zustand des Singulosilicates zurückzugehen, giebt den Holzkohltücken eine energische reducirende Wirkung, weil dieselben nicht als eingeschobene Körper wirken, sondern zugleich bei ihrer Vernichtung vor dem Gebläse in ihrer Umgebung eine hohe Temperatur die Bildung reducirender Gasarten veranlassen. — Diese, sowie die uns angegebenen Erklärungen François', welche sich auf die Annahme eines basischeren Silicates als des Singulosilicates gründen, können in Zweifel gezogen werden, wenn man die Bildung eines basischeren Silicates überprüft nicht zulässt<sup>1)</sup>. Da indessen die Vorgänge in dieser Beziehung beim Frischprocess eintretenden ganz analog sind, so werden die herrschenden Ansichten dort erläutert und begründet werden.

François giebt an, dass die äussere Fläche der metallischen Häute stets mit chokoladenbraunen Krystallen eines Singulosilicates besetzt ist, und dass die Schlacke, wenn sie flüssig wird, unveränderlich jenen Reichtumsgrad besitzt, wenn die Operation nicht schlecht geleitet oder zu sehr übereilt wird. Uebrigens bildet sich in Folge des Reichthums an Erzkleins an erdigen Bestandtheilen, namentlich Kieselsäure, eine beträchtlich grössere Menge Schlacke.

Die Reduction und Verschlackung der Bestandtheile des Erzkleins erfolgt zwar sehr schnell um sich, aber die erstere ist bei Weitem nicht so vollkommen, da die Schlacken des ersten Abstichs stets mehr Eisen enthalten, als einem Singulosilicate entsprechen würde und daher oft in den nächsten Abstich zurückgebracht werden. Es würde durch derartige stark basische Schlacken stets eine Entkohlung des Eisens stattfinden, falls letzteres Kohlenstoff aufgenommen haben sollte, indem sich Kohlenoxydgas bildet. Es geht mit Rücksicht auf die Unvollkommenheit der Erzkleinreduction so weit, zu behaupten, dass das Eisenoxyd überhaupt nicht reducirt werde<sup>2)</sup>, und dass der einzige Zweck des Erzkleins sei, Eisenstücke, welche schon reducirt und gekohlt sind, vor Oxydation und Entkohlung zu schützen, wenn der Schmelzer diese Stücke allmählig der Entkohlung näher rückt, um sie schliesslich zusammenzuschweissen. Es wirkt nämlich die Feueratmosphäre in der That sehr oxydirend und unredlicher Frischer benutzt zuweilen diese Eigenschaft, um die Erzkleins des letzten Deuls beim Erhitzen theilweise zu verbrennen und so seinem Vorarbeiter so entzogene Eisen seinem eigenen Deule hinzuzufügen.

Dass die reducirten Eisentheile eine beträchtliche Menge Kohlen aufnehmen können, ist sowohl durch die bereits mitgetheilten Analysen nachgewiesen, als es auch die noch folgenden darthun werden, und wird daher eine darauf folgende Entkohlung durch eine sehr basische Schlacke, welche im Wesentlichen aus kieselsaurem Eisenoxydul besteht, beständig auftretende Erscheinung im catalonischen Feuer sein.

<sup>1)</sup> Vergl. S. 124. — <sup>2)</sup> Op. cit. p. 283.

François hat die folgenden Eisenanalysen von der oberen Fläche des Deuls mitgetheilt. Das Metall war verzweigt, wenig schmiedbar und durch Schlacke verunreinigt.

	1.	2.
Specifisches Gewicht . . . . .	7,423	7,042
Metallisches Eisen . . . . .	94,870	93,216
Mangan . . . . .	0,521	0,025
Silicium . . . . .	0,037	0,020
Kohlenstoff . . . . .	Spuren	0,420
Schlacke . . . . .	4,562	6,319
	99,990	100,000

Nr. 1 rührt von einem weiches Eisen (*fer doux*) erzeugenden, mit manganhaltigem Erz arbeitenden, Nr. 2 von einem auf gewöhnliche Weise mit einem eisenoxydhaltigen Erze arbeitenden Feuer.

Richard und François haben die folgenden Analysen von Schlacken mitgetheilt:

	1.	2.
Kieselsäure . . . . .	33,542	33,00
Eisenoxydul . . . . .	41,771	39,87
Manganoxydul . . . . .	12,310	13,00
Kalk . . . . .	8,541	7,20
Magnesia . . . . .	1,321	2,35
Thonerde . . . . .	1,905	3,65
Eisenkugelnchen . . . . .	—	1,20
Verlust . . . . .	0,610	—
	100,000	100,27

Nr. 1 ist von Richard <sup>1)</sup>. Die Analyse giebt die mittlere Zusammensetzung aller Schlacken, welche die Bildung eines von 487 Kilogr. oder 974 Pfd. Erz (in Stücken und Klein) erzeugten und 150 Kilogr. oder 300 Pfd. Stabeisen liefernden Deuls begleiteten.

Nr. 2 ist von François <sup>2)</sup>. Die Analyse ist das Mittel aus acht Schlackenuntersuchungen. Das Material dazu war theils amorph, theils krystallisirt. Das specifische Gewicht einer vollständig von Eisen freien krystallinischen Schlacke fand sich zu 2,056.

In diesen Schlacken ist der Sauerstoff der Kieselsäure beinahe gleich dem der Basen, so dass ihre Formel  $3\text{RO}, \text{SiO}_3$  oder  $2\text{RO}, \text{SiO}_2$ , also ein Singulosilicat, wie Peridot oder Olivin, sein würde. Dufrénoy prüfte die Krystallform dieser Schlacken und fand sie gleichfalls mit dem genannten Mineral übereinstimmend. Gleiche Schlacken kommen auch bei anderen Processen der Schmiedeisen- und Stahldarstellung oft vor. Die Farbe der Schlacken aus dem catalonischen Feuer ist nach François

<sup>1)</sup> Op. cit. p. 151. — <sup>2)</sup> Op. cit. p. 234.

**Chocoladenbraun** mit olivenfarbiger Nüance; zuweilen auch bernsteinfarbig. Ist das Singulosilicat frei von metallischem Eisen, so ist es nicht magnetisch.

**Bedingung für Eisen- oder Stahldarstellung im catalonischen Feuer.** Die französischen Schriftsteller unterscheiden stets zwei verschiedene Eisensorten — weiches Eisen (*fer doux*, fr., *soft-iron*, engl.) und Stahleisen (*fer fort*, fr., *steely iron*, *natural steel*, engl.). Der Unterschied hängt wesentlich von der Menge des im Eisen vorhandenen Kohlenstoffs ab. Das weiche Eisen enthält nur wenig oder gar nichts davon, das Stahleisen eine nicht unbeträchtliche Menge. Zwischen beiden liegen eine Menge Stufen der Kohlhung. Wenn man die Bedingungen für die Darstellung von Stahleisen oder Stahl kennt, so sind durch ihre Umkehrungen auch die für die Bildung von weichem Eisen gegeben.

Diese Bedingungen zur Stahlbildung sind nun folgende <sup>1)</sup>:

- 1) Weniger Erzklein und mehr Holzkohle wird angewendet.
- 2) Die Erzstücke werden öfter in das Feuer gegen die Form zu gestossen, d. h. die Arbeit geht allmäliger vor sich.
- 3) Die Schlacke wird häufiger abgestochen.
- 4) Die Deulbildung wird verzögert.
- 5) Die Form hat weniger Stechen und der Gichtzacken ist mehr geneigt. Hierüber sind indessen nicht Alle einig.
- 6) Der Wind wird gegen das Ende des Processes abgeschwächt.
- 7) Dichte (namentlich eichene) Holzkohle ist vortheilhaft, und schliesslich
- 8) Ein beträchtlicher Mangangehalt im Erze.

Uebrigens erzeugt unter sonst gleichen Bedingungen ein Frischer viel Stahl, ein anderer wenig oder gar keinen. Im Allgemeinen (obwohl durchaus nicht stets) bildet sich Stahl im oberen Theil des Deuls an seinem Umfange, namentlich gegenüber dem Schlackenloch.

Fragt man nach der Wirkungsweise der angegebenen acht Bedingungen zur Stahlbildung, so lassen sich folgende Erklärungen geben:

Im Allgemeinen wirken alle auf starke Kohlhung und Verhinderung von darauf folgender Entkohlung.

1) Viel Holzkohle wirkt auf starke Kohlhung, wenig Erzklein giebt wenig Ursache zur Entkohlung.

2) Ein häufiges Vorrücken der Erzstücke bewirkt, dass jedesmal verhältnissmässig weniger davon ins Feuer gebracht werden und dass diese dann in innigere Berührung mit den glühenden Kohlen kommen, folglich mehr der Kohlhung ausgesetzt werden, als wenn man grössere Mengen mit einem Male vorrückt.

3) Wird die Schlacke häufig abgestochen, so bleibt sie kürzere Zeit in Berührung mit dem sich bildenden Deul und kann weniger ihre ent-

<sup>1)</sup> Richard, p. 274 u. ff., François, p. 267 u. ff.

kohlende Wirkung äussern; übrigens wirkt in der Weise auch die unter 1) angegebene geringe Menge Erzklein, weil sich in Folge dessen wenig Schlacke bildet und daher weniger Grund zur Entkohlung vorliegt. Die Richtigkeit dieser Ansicht wird auch durch die Angabe, dass der obere Theil des Deuls im Allgemeinen mehr stahlartig als der untere ist, bestätigt, denn der untere Theil ist weit mehr von Schlacke umgeben und weniger andauernd in Berührung mit glühenden Kohlen.

4) Die längere Zeit gestattet längere Berührung mit den glühenden Kohlen und folglich höhere Kohlung. François legt den größten Nachdruck auf die dadurch veranlasste länger andauernde und in Folge dessen vollständigere Reduction des Erzes bis zum Innersten der Erze, wodurch die Bildung sehr basischer und daher entkohlender Schlacke verhindert wird. — Zu diesen beiden Gründen wird noch die bei einer längeren Zeit ermöglichte bessere Verschlackung der Gangarten der Erze und die Abscheidung für das Eisen schädlicher Bestandtheile (z. B. Phosphorsäure) hinzuzufügen sein.

5) Je grösser das Stechen (die Neigung) des Windstromes, um so mehr wird die Oberfläche des Deuls der Oxydation oder Entkohlung ausgesetzt sein. Ein flaches Stechen verhütet letztere daher. In derselben Weise wirkt eine steile Stellung des Gichtzackens.

6) Ein schwacher Windstrom wird in gleicher Zeit weniger Sauerstoff in das Feuer bringen als ein starker, und obschon die Temperatur in Folge dessen sinken wird, wird sich doch das reducirte Eisen in längerer Berührung mit der glühenden Holzkohle halten; und wieder wird längere Zeit zur Abscheidung nachtheiliger Bestandtheile der Erze gegeben sein. Auch wird die erzeugte Atmosphäre reich an Kohlenoxydgas sein und wenig freien Sauerstoff, welcher entkohlend wirken würde, enthalten.

7) Zu demselben Ziele führt die dichtere Holzkohle.

8) François erklärt die Wirkung des Manganoxys durch die leichte Bildung einer sehr flüssigen und unreducirbaren Schlacke, welche nicht basischer als ein Singulosilicat ist und daher das gebildete gekohlte Eisen vor Entkohlung schützt. Da das Mangan im catalonischen Feuer ausserdem nicht reducirt wird, so tritt das Oxyd an Stelle des oxydirten Eisens in der Schlacke und vergrössert insofern das Ausbringen an Eisen. Derselbe Autor giebt an, er habe sowohl an hartem wie weichem Stahl die Erfahrung gemacht, dass derselbe keine merkliche Menge Kohlenstoff verliere, wenn er bei einer rothweissen Hitze fünf Stunden lang in manganhaltiger Schlacke verweile<sup>1)</sup>. Die günstige Wirkung, welche ein Mangangehalt hinsichtlich der Abscheidung verunreinigender Bestandtheile besitzt, wird beim Frischprocesse näher behandelt werden.

<sup>1)</sup> Op. cit. p. 272 und 273.

Ist das Erzklein zu kieselreich, so werden zähe Schlacken erzeugt, welche das Feuer ersticken, die Arbeit geht kalt und unregelmässig und das Resultat ist ein kurzes und unganzes Eisen. Ist das Erzklein im Gegentheil zu kalkreich, so wird eine gelblichgrüne, gewöhnlich teigige Schlacke producirt, die Arbeit geht langsam, das Resultat ist gleichfalls ein kurzes, unganzes und dabei rothbrüchiges Eisen <sup>1)</sup>).

Arbeitet das Feuer auf weiches Eisen bei leicht schmelzbarem Erze und leichter Holzkohle, so wird die Form mehr geneigt, als bei schwer schmelzbarem Erze und fester Holzkohle; arbeitet es auf Stahl, so darf die Form weder zu horizontal noch zu geneigt liegen, damit der Wind einerseits nicht zu heftig auf das Erz einwirke, andererseits nicht den Deul oxydire <sup>2)</sup>).

Der Wassergehalt des Windes hat Einfluss auf die Beschaffenheit des dargestellten Eisens. Zwar wird der Wind stets ganz oder beinahe mit Feuchtigkeit gesättigt sein, aber der Gehalt an mechanisch mitgerissemem Wasser variirt beträchtlich, so dass die Luft in dieser Beziehung verhältnissmässig trocken oder nass sein kann. Bei einem trocknen Winde arbeitet das Feuer heisser, gleichmässiger und producirt unter sonst gleichen Umständen ein weiches und gleichmässigeres Eisen, während bei nassem Winde der Ofen schlecht arbeitet, und ein unganzes, schlecht geschweisstes und ungleichmässig gekohltes (stahlartiges) Eisen erzeugt. Daraus ergibt sich, dass unter gewöhnlichen Umständen im catalonischen Feuer ein Wassertrommelgebläse die Darstellung von Stahl, ein Cylindergebläse die von weichem Eisen begünstigt <sup>3)</sup>).

François theilt einige interessante Resultate mit, welche er bei der Verhüttung von Brauneisenerz und alten Manganerzen <sup>4)</sup> erhielt. Die Analyse ergab:

	1.	2.
Glühverlust . . . . .	17,60	18,30
Eisenoxyd . . . . .	9,60	10,12
Manganoxoxydul ( $Mn_3O_4$ ) . . .	62,60	58,00
Kalk . . . . .	3,40	2,25
Magnesia . . . . .	Spuren	Spuren
Thon . . . . .	7,00	11,30
	100,20	99,97

Die Form war weniger als gewöhnlich geneigt und Erzklein wurde in geringen Mengen angewendet. Die Erzmischung bestand aus 425 Kilogrm. guten Brauneisensteins mit 44 Proc. Eisen, 33 Kilogrm. alten Manganerzen. Es wurden 170 Kilogrm. Eisen in Schirbeln, 163 Kilogrm. in Stäben erzielt und 301 Kilogrm. Holzkohlen pro 100 Stabeisen ver-

<sup>1)</sup> François, p. 271. — <sup>2)</sup> Ibid. p. 285. — <sup>3)</sup> Loc. cit. p. 296. — <sup>4)</sup> Loc. cit. p. 275.

braucht. Das Eisen war vorzüglicher Beschaffenheit. Analysen desselben sowie der Schlacken ergaben folgende Resultate:

## Eisen.

	1.	2.
Metallisches Eisen . . . . .	99,63	99,55
Mangan . . . . .	0,12	0,20
Silicium . . . . .	Spuren	Spuren
Schlacke . . . . .	0,10	0,15
	<hr/> 99,85	<hr/> 99,90

## Schlacken.

	1.	2.
Kieselsäure . . . . .	33,00	29,00
Eisenoxydul . . . . .	28,10	29,00
Manganoxydul . . . . .	18,70	8,00
Kalk . . . . .	—	8,90
Thonerde } . . . . .	20,60	5,00 <sup>1)</sup>
Magnesia }		
	<hr/> 100,40	<hr/> 100,90
Metallisches Eisen, Procent . . . .	21,56	22,39

<sup>1)</sup> Jedenfalls ein Druckfehler für 25,00.

Diese Schlacken waren sehr flüssig und unmagnetisch. Der Sauerstoff der Basen ist beinahe gleich dem der Kieselsäure, also die Verbindung ein Singulosilicat.

**Eigenthümlichkeiten des durch den catalonischen Process erzeugten Eisens.** Das in den catalonischen Feuern erzeugte Eisen beschreibt François als im Allgemeinen sehnig, hart, sehr schmiedbar und besonders zähe, aber mangelhaft bezüglich der Homogenität. Die Masse desselben ist mehr oder weniger mit Stahl-Theilchen und Körnchen angefüllt, welche seine Bearbeitung durch Feile und Hammer schwierig machen, auch kann es in Folge unvollständigen Auspressens der Schlacke unganzz und dann von mangelhafter Schmiedbarkeit sein. François theilt Analysen von fünf Arten solchen in Ariège erzeugten Eisens mit, nach denen das Metall (mit einer Ausnahme) beinahe chemisch reines Eisen zu sein scheint. Die Procentgehalte an Eisen sind nämlich folgende: 99,9905, 99,9932, 99,9905, 99,9030, 99,9990, die übrigen Bestandtheile bestehen in Kohlenstoff, Schlacke und Kieselsäure und Mangan. Der Verfasser kann nicht anders als an einen Irrthum mit Rücksicht auf diese Resultate glauben.



## Kosten.

In der folgenden Tabelle sind die Erze und Holzkohlenmengen, welche in drei gut arbeitenden catalonischen Feuern im Jahre 1841 verbraucht wurden, zusammengestellt <sup>1)</sup>:

N a m e n der Hütte.	Mittlerer Verbrauch in Kilogrammen.			Mittlerer Verbrauch auf 100 Stabeisen.		
	Erz.	Holzkohle.	Stabeisen.	Erz.	Holzkohle.	Stabeisen.
Isaux-Vieux . . . . .	510,20	460,04	168,00	300,30	273,80	100
Samade . . . . .	510,00	459,00	165,00	300,99	278,10	100
Illes . . . . .	—	—	165,50	302,00	297,00	100

Das Ausbringen desselben Erzes variirt etwas in verschiedenen Hütten nach den bezüglichen Preisen des Erzes und der Holzkohle; denn z. B. in Hütten, welche nahe an den Gruben liegen, das Erz oft billig, die Holzkohle aber theuer ist, in anderen aber ein umgekehrtes Verhältniss stattfindet, so wird man auf ersteren mit dem Verbrauch an Brennmaterial, auf letzteren mit dem an Erzen möglichst ökonomisch umgehen.

1839 und 1840, zu welcher Zeit im Departement Ariège mit 38,200 Tausend, 58,550 Quintaux métriques von je 100 Kilogramm, oder 7,100 Centner producirt wurden, war der Preis pro Quintal = 43,5 Francs oder pro Centner = 5 Thlr. 24 Sgr. Von der ganzen Production war etwa  $\frac{1}{23}$  Stahl (*fer fort*), welcher zu landwirthschaftlichen Geräthen verarbeitet wurde.

François giebt die Selbstkosten auf der Hütte zu Viadessos in den Pyrenäen im Jahre 1840 bei 1000 Chargen und einer Production von 53 Kilogrm. oder 306 Pfund Eisen pro Charge folgendermaassen für 100 Kilogrm. oder 200 Pfd. Stabeisen (*fer forgé*) auf dem Werke an:

<sup>1)</sup> François, p. 50. Die folgenden Angaben rühren grösstentheils von demselben Autor her.

	Francs.	Sgr.
310 Kilogrm. Erz zu 2 Fr., pro 100 Kilogrm. . . . .	6,20	49,80
302 Kilogrm. Holzkohle zu 8 Fr. 20 . . . . .	24,76	198,08
Arbeitslohn . . . . .	5,95	47,80
Der Obermeister und Productenverwalter ( <i>garde-forge et commis</i> ) zu 1500 Fr. pro Jahr . . . . .	0,93	7,44
Unterhaltungskosten ( <i>entretien de l'usine</i> ) 1200 Fr. . . . .	0,80	6,40
Zinsen des Anlagecapitals zu 5 Proc. von 25,000 Fr. . . . .	1,03	8,34
Zinsen des Betriebscapitals ( <i>fonds de roulement</i> ) zu 6 Proc. von 29,000 Fr. . . . .	0,98	7,84
nämlich für Ankauf von Erz . . . . .	3,000 Fr.	
„ „ Ankauf von Holzkohle . . . . .	25,000 Fr.	
„ „ Arbeitslöhne . . . . .	1,000 Fr.	
Zusammen für 100 Kilogrm. Eisen . . . . .	40,65	325,30
Verkaufspreis loco Hütte 1840 . . . . .	43,00	344,00
Reingewinn . . . . .	2,35*	18,80

\* Sowohl das französische als das englische Original sagt hier fälschlich 2,65.

Da hiernach also

die Productionskosten pro Center . . . . .	5 Thlr. 12,6 Sgr.
der Verkaufspreis pro Centner . . . . .	5 Thlr. 22,0 Sgr.
der Reingewinn pro Centner . . . . .	— 9,4 Sgr.

beträgt, so würde der jährliche Reingewinn der Hütte sich auf 958 Thlr. 24 Sgr. belaufen.

Man kann in Preussen und England den Centner guten Stabeisens jetzt mit 2 Thlr. kaufen, also für weniger als allein das Brennmaterial für die Erzeugung nach der beschriebenen Methode kostet. Man sieht schon hieraus, dass in der Gegenwart, wo der Verkehr durch Eisenbahnen und Dampfschiffe so erleichtert ist, wo so ungeheure Mengen Stabeisen, welches zu denselben Zwecken wie das der catalonischen Feuer verwendbar ist, zu kaum mehr als einem Drittel der angegebenen Selbstkosten fabricirt werden können, nur wenige Gegenden Europas noch Gelegenheit für die Existenz solcher Hütten zu geben vermögen. In Gebirgsgegenden, wo reiche und reine Eisenerze in Menge vorkommen, hinlänglicher Bestand eines zur Verkohlung geeigneten Holzes vorhanden ist und wohin die Eisenbahnen bis jetzt nicht vorgedrungen sind, da mag der catalonische Process noch Boden finden, sicherlich aber nicht, wo die angegebenen Bedingungen nicht ins Gesammt zutreffen, denn selbst Reichthum an Erz und Holz wird ohne den Schutz, den hohe Fuhrlöhne gewähren, das so erzeugte Eisen nicht vor der Concurrenz durch das aus Roheisen hergestellte bewahren. Der wichtigste Vorthail bleibt immer nur das geringe Anlage- und Betriebscapital, welches ein catalonisches Feuer beansprucht.

Uebrigens kann nicht geläugnet werden, dass manche Uebelstände in dem gegenwärtigen Betriebe sich abstellen liessen und zur Herabsetzung der Productionskosten beitragen würden. François tadelt besonders die Unkenntniss der Hüttenbesitzer, er sagt: Man mag sich nicht über die Höhe der Löhne in unseren Hütten wundern; Löhne, welche für den ersten Arbeiter oft 8 Fr. (2 Thlr. 4 Sgr.) und mehr pro Arbeitstag erreichen. Sieht man aber die Hütten genauer an, so findet man bald, dass die Unwissenheit der Besitzer und die Vernachlässigung ihrer eigenen Werke zu einem gewissen Grade den Grund der Anmassungen der Arbeiter bildet. So ist z. B. der Mann, welcher das Feuer beauftragt (*le foyer*) ganz überflüssig. Aber der Besitzer steht unter der Willkür seiner Arbeiter und wird dies stets bleiben, so lange er nichts als Handelsmann, sich beugt vor der behaupteten Allmacht der Praxis und die wirksame Hülfe der angewandten Wissenschaften verschmäht <sup>1)</sup>.

Das Vorurtheil, die Widerspenstigkeit und die Unlenksamkeit der Arbeiter bei den catalonischen Feuern in Frankreich sind von dem genannten Schriftsteller, ebenso wie von Richard und Anderen, welche die Theorie sowohl als Praxis Bescheid wussten, ins hellste Licht gesetzt. Wer solche Eigenschaften theilen leider auch die Eisenarbeiter auf vielen Hütten in England sowohl als anderswo, und alle Neuerungen werden mit stolzer Widersetzlichkeit zurückgewiesen. Dies, sagt Percy, erscheint nicht überraschend oder unnatürlich, wenn wir bedenken, dass diese Leute kraft langer Praxis und harter Arbeit eine besondere Geschicklichkeit erlangt haben, welche einen guten Arbeitslohn bedingt, und nun fürchten, dass Neuerungen den Werth ihrer Dienste verringern werden. Und ohne Zweifel haben in manchen Fällen Neuerungen wirklich teilweise grosses Unglück über viele fleissige und verdiente Arbeiter gebracht, aber dennoch ist Widerstand eitel. Werden Verbesserungen an einem Orte verworfen, so schlagen sie an einem anderen Wurzel und entwickeln sich dort. Man könnte zahlreiche Beispiele dafür aufführen, dass durch hartnäckigen und entschiedenen Widerstand der Arbeiter gegen alle Verbesserungen ein blühender Betriebszweig in einer Stadt vernichtet wurde, aber nur, um in eine andere verpflanzt, sich dort mit starker Kraft zu entwickeln. Die Lehre sollte sich der Arbeiter daraus ziehen, dass er nicht hoffnungslos versucht, das unwiderstehliche Gesetz des Fortschritts aufhalten oder hemmen zu wollen, sondern lieber mit Geduld dahin strebt, sich selbst den unvermeidlichen Umständen zu bequemen. Wirklich einsichtsvolle und geschickte Arbeiter werden finden, dass dies das Klügste und dass es auch im Verlauf der Zeit das Beste ist.

#### Verbesserungen im catalonischen Process.

Die wichtigste Verbesserung, welche man bei dem catalonischen Process einzuführen versucht hat, ist die Benutzung der verlorenen

<sup>1)</sup> Op. cit. p. 337.

Hitze. Es wurde im Jahre 1850 eine Arbeit über die vortheilhafte Anwendung der verlorenen Hitze in einigen der catalonischen (oder wie sie genannt zu werden pflegen, der catalonisch-ligurischen) Feuer in Sardinien, deren damals etwa 40 in der Provinz Genua in Betrieb standen, veröffentlicht <sup>1)</sup>).

Die dortigen Feuer sind sehr wahrscheinlich auch schon zu sehr alter Zeit angelegt worden, da weder historische Nachrichten noch populäre Ueberlieferungen ihren Ursprung angeben. Sie gleichen denen der Pyrenäen in Form, Dimensionen und Einrichtungsart sowohl, als wie in Bezug auf den Gebrauch des Wassertrommelgebläses. Selbst die italienischen Namen der einzelnen Theile entsprechen den französischen. Das verwendete Erz kam von der Insel Elba und wird als schuppiger und dichter Rotheisenstein beschrieben <sup>2)</sup>).

Eine im Arsenal zu Turin angestellte Analyse ergab:

Eisenoxydul . . . . .	1,61
Eisenoxyd . . . . .	96,04
Magnesia . . . . .	Spuren
Kieselsäure . . . . .	2,15
Verlust . . . . .	0,20
	<hr/>
	100,00

Metallisches Eisen . . . . . 68,51 Proc.

Es enthielt häufig sichtbare Spuren von Eisen- und Kupferkies, welche so viel als möglich ausgehalten wurden, indessen bewies auch bei dem Augenschein nach von diesen Mineralien freien Stücken der Geruch nach schwefliger Säure beim Rösten die Gegenwart derselben. Mit dem Erze zugleich wurde altes Gusseisen und Schmiedeeisenabfälle verschmolzen. Als Brennmaterial diente Holzkohle. Das Erz wurde in der vorher für die pyrenäischen Feuer beschriebenen Art und Weise aufgegeben.

Das Verhältniss der Materialien war pro Charge wie folgt:

	1. Kilogramm.	2. Kilogramm.
Stückerz . . . . .	190,68	} 222,32
Erzklein . . . . .	47,65	
Gusseisen . . . . .	23,82	25,82
Schmiedeeisenabfälle . . . . .	15,88	15,88
Holzkohle . . . . .	428,81	698,72
Das Ausbringen an Eisen in quadratischen Stäben, welche zur Verarbeitung in Handelseisen fernere 135 Kil. Holzkohle erforderten, betrug . . .	135,00	131,80
Stabeisen in Handelsform . . . . .		125,21

1. Auf Tripalda- und Prato-Hütte.

2. Auf Sassello-Hütte.

<sup>1)</sup> Notices sur les usines Catalano-Liguriennes et sur les avantages récemment obtenus en utilisant les flammes perdues. Par C. Baldracco (traduit par MM. Jordano et Gastaldi). Ann. d. mines. 4. ser. 12. 1850. p. 143. — <sup>2)</sup> Fer cristallin écailleux et compacte.

Jetzt verarbeitet man auf den wenigen noch bestehenden Feuern jener Gegend nur noch Roheisen und altes Schmiedeeisen.

Auf der Tripalda-Hütte, wo man während des grösseren Theils einer Charge 6,00 Kilogramm Luft pro Minute in das Feuer blies, errichtete man zuerst einen Flammofen mit flacher Sohle, welcher die aus dem catalonischen Feuer entweichende Flamme aufnahm; seine Längsaxe war parallel der Axe der Form. Später baute man einen ähnlichen Ofen zu Prato-Hütte mit seiner Längsaxe rechtwinklig zur Axe der Form. Das eine Ende des Ofens war mit dem Feuer durch eine gemauerte Haube verbunden, welche sich direct über letzterem in passender Höhe befand. Am anderen Ende befand sich eine Aufgebeöffnung, unmittelbar darüber war innerhalb des Ofens eine verticale Kammer, sie möge *C* genannt werden, welche am Boden einen Rost und an einer Seite eine Thür hatte, nach oben zu aber in die Esse endigte. Die abgehende Flamme des Feuers wurde so durch die Haube in den Flammofen geleitet, bespülte dessen Sohle, erhob sich dann vertical durch den Rost in die genannte Kammer (*C*) und entwich von da durch die Esse.

Das in etwa kopfgrossen Stücken angelieferte Erz wurde nun auf dem Rost, welcher den Boden der Kammer *C* bildet, stark erhitzt, wobei es Geruch nach schwefliger Säure entwickelte, auch wenn man selbst unter der Lupe keinen Schwefelkies darin entdecken konnte. War es so eine Zeit lang geröstet, so wurde es herausgezogen und noch heiss in Wasser abgeschreckt, wodurch es leicht zerbrechlich und porös wurde. Es hatte 5 Proc. an Gewicht verloren. Hierauf wurde es in Stücke und grobes Pulver zerschlagen und dann auf einer vorher auf die Sohle des Flammofens geschütteten Lage Holzkohlen eben ausgebreitet. Die Holzkohle war, wie Versuche gezeigt haben, unentbehrlich. Das Erz, welches so in Berührung mit Holzkohle und unter der reducirenden Einwirkung der Gase aus dem catalonischen Feuer während der ganzen Dauer einer Charge einer ziemlich hohen Hitze ausgesetzt war, verlor hierbei 10 bis 12 Proc. Sauerstoff. Die Holzkohlenunterlage wurde bei dieser Operation ganz verzehrt. Schliesslich wurde einiges Gusseisen und Schmiedeeisenabfall dem Erze zugefügt und die ganze noch heisse Beschickung in den zu ihrer Aufnahme vorgerichteten Heerd vermittelt einer Kratze gezogen. Bei Anwendung dieser Vorbereitungsarbeiten konnten täglich fünf statt vier Chargen gemacht werden, während an Brennmaterial sehr gespart, die Qualität des Eisens verbessert und ein etwas grösseres Ausbringen erzielt wurde. Man hatte hauptsächlich darauf zu achten, dass der Flammofen niemals so heiss wurde, dass das Erz darin sinterte oder gar schmolz.

In diesen Hütten befanden sich auch besondere Oefen zur Erhitzung des Eisens für das Ausrecken desselben zu Stäben, deren abgehende Flamme gleichfalls mit grossem Vortheil zur Erhitzung von Flammöfen angewendet wurde. Letztere waren zwar kleiner, sonst aber in allen Beziehungen den beschriebenen ähnlich, mit Ausnahme davon, dass der

Rost in der Kammer C fehlte. Auch hier beim Schweißen des Eisens war grosse Ersparung sowohl an Holzkohle als an Zeit das unmittelbare Resultat.

Vor Benutzung der abgehenden Hitze der catalonischen Feuer betrug der Verbrauch an Holzkohle 4,35 auf 1 fertiges Handelseisen, nachher nur 2,57 auf 1.

Die folgenden Resultate waren auf der Tripalda-Hütte nach Einführung der genannten Verbesserungen erlangt worden:

Benutzte Zeit.	Chargen.	Roh-Materialien.					Eisen product.
		Stufferz.	Erz-klein.	Guss-eisen.	Schmied-eisenabfall.	Holz-kohle.	
Stunden.	Zahl.	Kilogramm.	Kilogramm.	Kilogramm.	Kilogramm.	Kilogramm.	Kilogramm.
499	103	9813	6552	2454	3272	26,172	14,714

Rechnet man die Woche zu 6 Arbeitstagen von 24 Stunden, so erhält man eine Production von circa 85 Centnern.

Aus den Ziffern der vorstehenden Tabelle ergibt sich, dass in Folge der verbesserten Methode 30 statt wie früher 24 Chargen pro Ofen in einer Woche von 144 Arbeitsstunden gemacht wurden, wobei 95,3 Kilogramm. Erz in Stücken, 63,5 Kilogramm. als Erzklein, 23,8 Kilogramm. Guss- und 31,75 Kilogramm. Schmiedeeisen nebst 254 Kilogramm. Holzkohle verbraucht und 143 Kilogramm. Eisen von guter Qualität in Form von Quadratstäben ausgebracht wurden. Ausserdem konnten bei Anwendung eines Schweißfeuers, dessen abgehende Hitze benutzt wurde, ebendasselbst 715 Kilogramm. Eisen an Stelle von früheren 476 Kilogramm. zu Handelseisen ausgerechnet werden.

Schätzt man nun die jährlichen Generalkosten eines catalonisch ligurischen Feuers zu 3700 Francs, d. h. 986 Thlr., und rechnet alle übrigen Ausgaben hinzu, so ergeben sich die Produktionskosten nach der alten Methode auf 38,28 Fr., nach der neuen 28,94 Fr. auf 100 Kilogramm. Handelseisen, d. h. etwa 5 Thlr. 3 Sgr., beziehungsweise 3 Thlr. 26 Sgr. pro Centner.

Obwohl nun diese Verbesserungen offenbar die Lage dieser Hüttenwerke bedeutend verbessert haben würden, ja ihre Existenz ermöglicht hätten, so scheiterte ihre Ausführung doch bald an dem eigensinnigen Widerstande der Arbeiter <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Industria del ferro in Italia. p. 336.

b. Die corsicanische oder italienische Luppenfrischarbeit <sup>1)</sup>.

Die corsicanische Luppenfrischmethode bietet verschiedene interessante Punkte. Der dazu verwendete Heerd ist in der That nichts weiter, als ein gewöhnliches Schmiedfeuer. Auch diese Arbeit scheint sehr alten Zeiten auf der Insel Corsica in Ausübung gewesen zu sein. 12 waren acht derartiger Hütten im Betrieb, 1820 sechs, 1828 vier und heutigen Tags kommt sie nur noch auf einigen unbedeutenden Werken hin und wieder zur Anwendung.

Das Erz, welches benutzt wird, ist der bekannte Eisenglanz von Bastia, welchen man in grossen Stücken nach Corsica bringt und auf Maulwerken zu den Hütten führt. Er wird geröstet, um ihn spröder zu machen und dann mit der Hand in Stücke gebrochen. Das Brennmaterial ist Holzkohle, vom ächten Kastanienbaume herrührend. Der Heerd wird durch ein Wassertrommelgebläse (*trompe, tina*) mit etwa 10 Meter hohem Einfallrohr erhalten. Der Hammer aus verstähltem Schmiedeeisen, im Gewichte von 144 Kilogr., wird durch Wasserkraft bewegt. Der Ambos besteht aus verstähltem Schmiedeeisen, wiegt 80 Kilogr. und wird von einer etwa 1000 Kilogr. schweren Masse Gusseisen getragen.

Das Feuer ist in den folgenden Zeichnungen (Fig. 38 bis 40 a. f. S.) dargestellt. Es besteht aus einem flachen Mauerwerk, welches sich bis zur passender Höhe über die Hüttensohle erhebt. Vorn begrenzt den darauf errichteten Heerd eine kleine verticale Mauer, an der linken Seite die Seitenwand, ähnlich wie beim catalonischen Feuer. In der Vorderwand ist eine bewegliche Eisenplatte angebracht (Fig. 38), in der sich ein Stichloch befindet. Die Form besteht in einer conischen Röhre von Kupfer, das Auge (*eye*) derselben, d. h. die vordere Oeffnung ist kreisrund, 0,031 Meter im Durchmesser und ragt bei einem Stechen von 20° 0,28 Meter über das Feuer hinein. Die gemauerte Sohle wird stets mit einer sehr dicken Schicht Holzkohlenlösch bedeckt gehalten.

Wenn der bei der letzten Charge gebildete Deul herausgenommen worden und das Feuer durch aufgegossenes Wasser ausgelöscht ist, so werden die grösseren zurückgebliebenen Holzkohlenstücke entfernt und nach Anlassen des Gebläses die Abkühlung beschleunigt; die im Heerd befindlichen Massen werden aufgebrochen und alle etwa vorhandenen Schlacken sorgsam entfernt. Hierauf wird eine halbellipsoidische Verformung, ein Löscheheerd, rund um die Form in dem zurückgebliebenen angefeuchteten Kohlenklein gemacht; der Boden dieses Heerdes liegt 0,1 Meter unter der Mündung der Form, die ihn bildende Kohlenlösch

<sup>1)</sup> Notice sur la fabrication du fer en Corse. Par M. Sagey, 1828. Annal. Mines, 2. ser. 4. pp. 121–144. Das Wichtigste aus der Eisenhüttenkunde von H. Hassenfratz. Leipzig, 1822, p. 324. Ein weiteres Werk führt den Titel Traité moire sur la manière dont on extrait en Corse le fer. Par Du Coudray, Paris, 1775. 8vo. Vergl. auch Karsten, Eisenhüttenk. 4. S. 301.

ist aussen durch eine Mauer von grossen Erzstücken gestützt. Alsdann legt

Fig. 38.

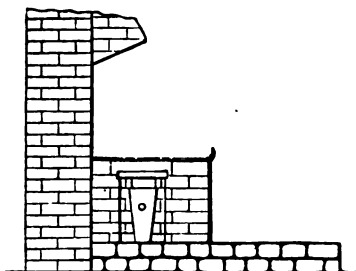


Fig. 39.

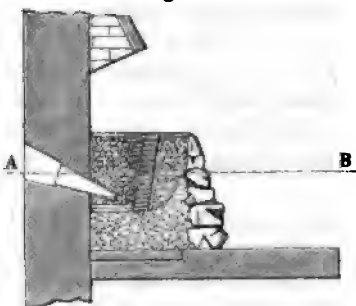
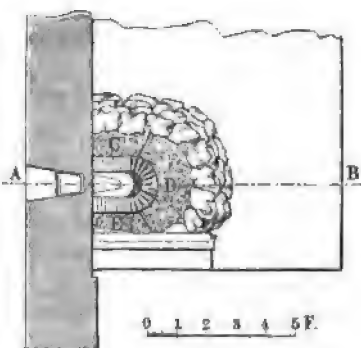


Fig. 40.



man innerhalb dieses Heerdes, wie dies aus Fig. 40 besonders deutlich ersichtlich ist, eine Schicht von etwa 0,16 Meter langen und 0,05 Meter starken Holzkohlenstücken, als von der Form ausgehende Strahlen, rings um dieselbe; der leere Raum, welcher nun noch ausserhalb dieses Holzkohlenringes bleibt, ist durch zwei verticale Holzkohlenwände in drei Theile (*C*, *D* und *E*) getheilt, von denen der der Form gegenüberliegende (*D*) der grösste ist. Die drei Abtheilungen werden nun mit einer Mischung von zerschlagenen Erzstücken und Erzklein gefüllt, bis sie das Niveau der Holzkohlenwand und der Erzmauer erreicht haben, wobei in der Hälfte der Höhe eine Lage Holzkohle eingeschichtet wird (Fig. 39). Der innerhalb der Holzkohlenwand befindliche Raum aber bleibt ganz leer. Schliesslich wird Alles (bei einer Höhe von 0,74 Meter über der Sohle des Löscheheerdes) mit Kohlenlösche bedeckt. Das Gewicht der so angehäuften Erzcharge beträgt jedesmal 526 Kilogramm. oder 1052 Pfund. Der Process wird nun folgendermaassen geleitet:

Einige Stücke glühender Holzkohle werden in den leeren Raum vor der Form geworfen und mit kalter Holzkohle bedeckt, worauf das Gebläse schwach angelassen wird. Die Flamme, welche bald erscheint, hört nach etwa 40 Minuten wieder

auf, worauf, wie der Arbeiter sagt, das Erz halb gebraten (*half cooked*, engl.; *à moitié cuit*, franz.) ist. Nun wird das Gebläse verstärkt und der innere Schacht beständig voll Holzkohle gehalten. Ist das sogenannte Rösten, d. h. die Reduction des Erzes beinahe vollendet, so werden mehrere vorrätliche Schlacken Kuchen (*cakes of slag*, engl.; *scories douces*, franz.) unter dem Hammer zerkleint und als eine 0,02 Meter starke Schicht längs des Heerdrandes ausgebreitet.



Einige Minuten nach dem letzten Aufgeben von Holzkohle werden rohen Erzklumpen, welche den untersten Theil der äusseren Umfassungsmauer bilden, fortgezogen, um an einem anderen Orte zerschlagen zu werden. Während dieser Zeit wird der Heerd reichlich mit Wasser begossen. Die Masse, welche den Löschheerd bildet und Stückungesinterten Erzes enthält, wird nun herausgezogen und über das gepochte Schlacke ausgebreitet. Das gesinterte Erz hält sich selbst um den Holzkohlenschacht herum; aber der Theil, welcher über der horizontalen Kohlenlage (vergl. Fig. 39) findet, wird mit Kratze (*rabble*) niedergebrochen und stückweis (*piecemeal*) fortgenommen, wobei die grösseren Holzkohlenstücke in einen Haufen geworfen werden und das Ganze mit Wasser besprengt (*quenched*) wird. So ist der ganze Aufbau zerstört und unterhalb der Form findet sich Schlackenmasse. Das Erz ist zum grössten Theil zusammengesintert. Die Mischung von Schlacke und Kohlenklein, welche einen langen Haufen auf dem Heerde bildet, wird in fünf gleiche Theile getheilt, deren jeder unter Zuschlag von  $\frac{1}{5}$  des gesinterten Erzes einen Deul (*lump*, *massé*, franz.; *massello*, ital.) giebt.

Man hat Sorge zu tragen, dass namentlich im Anfange des Processes die Temperatur nicht so gesteigert wird, dass das Erz schmilzt. Freitritt solcher Unfall selten ein; geschieht es aber dennoch, so bleibt übrig, als das gesinterte Erz aufzubrechen und den sogenannten „process“ noch einmal zu beginnen. Das Gewicht der Holzkohle, es zu diesem ersten Theil der Operation oder dem Röstprocess (*roasting*) verwendet wurde, betrug ungefähr zweimal so viel als das Gewicht des Erzes. Sagey bemerkt, dass es eine sehr eigenthümliche Thatsache sei, dass die Holzkohlenstücke, welche den inneren Schacht bilden, während des ganzen Processes wohl erhalten blieben und die Möglichkeit des Aufbaues niemals Gefahr lief, obschon die Temperatur hoch und die in den Heerd geblasene Windmenge beträchtlich wäre. Die Producte dieses ersten Theils des Processes sind also gesintertes Erz und Schlacke, welche letztere durch die den Boden des inneren Schachtes bildenden Holzkohlen sickern und sich auf dem Boden des Löschheeres sammelt. Sie soll durch Schmelzung des rothen Thons entstehen, welcher in schwachen Adern das Elbaer Erz durchzieht. Die Charaktere dieser Schlacke sind nach Sagey folgende: Sie ist gut geschmolzen, glasig, durchscheinend, von heller olivengrüner Farbe, enthält mensch eingemengte Kügelchen von Roheisen und ziemlich grosse Stücke von Holzkohle, überzogen mit einer schwachen Metallhaut, war anfänglich nicht deutlich sichtbar, sich später am entstehenden Haufen zu erkennen giebt.

Das gesinterte Erz kann zwar unter dem Hammer zerbrochen werden, aber das meiste davon lässt sich unter den nöthigen Vorsichtsmaassnahmen kalt in dünne Bleche aushämmern, ein Beweis, dass es wesentlich aus reinem Eise besteht.

Jetzt bleibt nur noch der zweite Theil der Operation übrig, nämlich das reducirte Erz in Deule zu vereinigen und letztere in Stäbe aususchmieden. Zu diesem Behufe wird frische trockene Holzkohle aus dem Vorrathsschuppen, welche vorher von beigemengten erdigen Theilen durch Waschen befreit war, auf den Heerd geworfen und so aufgehäuft, dass sie zwei geneigte Ebenen bildet, welche sich unterhalb der Form in einer zu der Formwand rechtwinklig gelegenen horizontalen Linie schneiden und welche sich bis zur Höhe der kleinen das Stichloch enthaltenden Mauer an der Vorderseite erheben. Glühende Holzkohlen werden nur rund um die Form und kalte Holzkohlen unter dieselbe gebracht; auf letztere kommt ein bereits fertiges Eisenstück (von der vorigen Charge) so zu liegen, dass es über der Form bleibt. Dies Eisenstück von rohr cylindrischer Form ist parallel seiner Axe an einen Eisenstab geschweiszt, welcher zum Handhaben desselben diente. Es wird von Zeit zu Zeit gewendet und nach etwa 20 bis 25 Minuten zum Hammer genommen und ausgeschmiedet, wobei es jedesmal vier Stäbe liefert. Während das Schmieden vor sich geht, wird eine Charge jener Mischung von Kohlenklein, nicht gesintertem Erze und gepochter Schlacke, welche oben beschrieben ist, zugleich mit Hammerschlag vom vorhergehenden Aususchmieden, in die Mitte des Heerdes gebracht. Diese Charge wird sich selbst überlassen und mit Schmieden fortgeföhren, als wäre der Heerd nur mit Holzkohle gefüllt.

Das Ausrecken zu Stäben dauert gegen zwei Stunden von der Zeit an, wo das Gebläse angelassen wird. Die Behandlung des Feuers besteht einfach in dem Aufwerfen von frischer Holzkohle als Ersatz für die verbrannte, im Aufgiessen von Wasser und im Reinigen und Offenhalten der Form. Der Eisenklumpen dagegen muss immer vor und etwas über der Form gehalten werden und zwar so, dass ihn der Windstrom nicht direct trifft und unnöthigen Abbrand durch Oxydation veranlasst.

Anderthalb Stunden nach Anfang der Operation wird das Stichloch geöffnet und die sehr flüssige Schlacke in einen davor liegenden kleinen Vorheerd aus Kohlenlösche abgelassen. Jetzt wird die Hälfte des gesinterten Erzes vorn in das den eigentlichen Heerd bildende Löschebett beinahe bis zur Höhe der Form aufgegeben und nach 5 oder 6 Minuten horizontal in die Mitte des Heerdes vorgeschoben. Hier wird es in Folge der hohen Hitze weich und schmilzt theilweise sogar in Tropfen nieder, bis es endlich, theils aus dem letzten Grunde, theils wegen des Fortbrennens der darunter liegenden Holzkohle unter den Windstrom gelangt, wo es sich mit dem vorher aufgegebenen nicht gesinterten Erze vereinigt.

Die andere Hälfte des gesinterten Erzes wird jetzt ebenso wie die erste Hälfte aufgegeben und auf dieselbe Weise bearbeitet. Die Schlacke<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Scories douces genannt, weil, nach Sagcy, die Arbeiter glauben, dass dieselbe die Wirkung hat, das Eisen weich zu machen.

wird von Zeit zu Zeit in den Heerd geworfen. Ist der Deul vollständig gebildet, so wird etwa 1 Pfund Hammerschlag mit etwas weniger an Erzpulver nachgesetzt, wahrscheinlich, wie Sagey bemerkt, um die Entkohlung des Eisens zu vervollständigen. Einige Minuten später wird das Gebläse abgestellt, Wasser in den Heerd gegossen und der Deul herausgehoben. Der Deul wird von dem ihm an der Unterseite anhängenden Schlackenkuchen befreit, mit einem hölzernen Schlägel bearbeitet und schliesslich wird der Eisenstab, welcher als Handhabe beim Zängen dient, angeschweisst.

Die dünne Schicht Schlacke, die zuerst an der Oberfläche derjenigen Menge erstarrte, welche in den für diesen Zweck hergestellten kleinen Vorheerd abgestochen worden war, wird auf die Halde geworfen, da sie von schlechter Qualität ist; aber das Uebrige, später Erstarrende wird aufbearbeitet und von Neuem als Zusatz gebraucht. Die Ursache der geringeren Beschaffenheit der obersten Schicht ist nicht erforscht worden, man vermuthete, dass sie in einem Schwefelgehalt läge <sup>1)</sup>).

Die Dauer der ersten oder sogenannten Röstperiode und die Aufarbeit der fünf Theile reducirten Erzes u. s. w. in der beschriebenen Weise dauert genau 24 Stunden, da den Arbeitern für jeden Theil 4 Stunden gestattet sind. Ein Feuer erfordert nur vier Arbeiter, welche 6 Tage in der Woche beschäftigt sind. Die Arbeit pflegt nur 7 Monate im Jahre im Gange zu sein, da man mit Ende Juni wegen der ausserordentlichen Hitze und der gelegentlich sehr ungesunden Luft zu feiern beginnen muss. Während dieser Zeit werden nicht mehr als 260 metrische Quintals, d. h. 520 Centner Stabeisen im Durchschnitt producirt. Allerdings ist das Eisen von ausgezeichneter Qualität, sehr dehnbar und sehnig, ohne doch so schmiedbar wie das schwedische zu sein; man kann es heiss und kalt ohne Kantenrisse ausrecken; aber die Productionskosten einer Hütte, welche jährlich 580 Ctr. Stabeisen producirt, waren 6 Thlr. und 5 Thlr. 24 Sgr. pro Centner und die einer anderen mit 500 Ctrn. Jahresproduction 6 Thlr. 24,80 Sgr. Das Ausbringen an Stabeisen betrug dabei nur 38,66 Proc. Der Verbrauch an Holzkohle für einen Gewichtstheil Eisen konnte nicht unter 8,88 Gewichtstheilen geschätzt werden.

Dieser Verbrauch an Holzkohle beim corsicanischen Process ist enorm hoch und man kann sich daraus eine gute Lehre ziehen. Die Beschreibung solcher veralteter Processe dient gewiss nicht nur zur Belehrung, sondern ebenso auch zur Warnung.

Auf die Theorie des Processes ist nach dem beim catalonischen Gesagten kaum nöthig, noch näher einzugehen. Bei beiden ist das hauptsächlichste reducirende Agens Kohlenoxydgas und die Art des Feuerbaues bei der corsicanischen Luppenfrischmethode begünstigt ebenso sehr die

---

<sup>1)</sup> Wahrscheinlicher würde sie wohl in einem Phosphorgehalt zu suchen sein.  
Ann. d. Bearb.

Bildung dieses Gases als seine Berührung mit dem Erze. Es ist übrigens merkwürdig genug, wie trotz vollständiger Unkenntniss der Principien, auf die sich ein Process gründet, die Praxis allein ihn so entwickelt hat, dass er sich selbst bis in die neueste Zeit hinein erhalten konnte.

c. Die deutsche Luppenfrischarbeit <sup>1)</sup>.

Die deutsche Luppenfrischarbeit ist gleichfalls eine Schmiedeisen-darstellung, direct aus Erzen, aber sie unterscheidet sich in vielen Punkten von der catalonischen und corsicanischen. Freilich ist sie jetzt ganz durch den Hohofenprocess und den Frischprocess verdrängt worden. Bis 1798 war sie in Oberschlesien ganz allgemein und Karsten <sup>2)</sup> hat sie ausführlich beschrieben. Diese Beschreibung ist deshalb so interessant, weil sie zugleich einen Vergleich der älteren Methode mit derjenigen, welche an ihre Stelle trat, giebt. — Der Heerd selbst, sagt Karsten, ist entweder aus eisernen Platten zusammengesetzt, oder es ist ein gemauerter Kessel, oder irgend ein metallenes oder thönernes Gefäß, welches mit Kohlenlösch ausge schlagen werden kann, und auf solche Art einen Kohlentiegel bildet, in welchem die Schmelzung vorgenommen wird. Die Tiefe des Heerdes, d. h. die Entfernung der Form vom Boden ist sehr unbestimmt und beträgt 12 bis 20 Zoll. Auch der Durchmesser der kesselförmigen Schmelzgrube ist verschieden und richtet sich theils nach der Beschaffenheit der Erze, theils nach dem Winde, theils nach den Kohlen. Leichtflüssige Erze, schwerer entzündbare Kohlen und stärkerer Wind verlangen weitere Feuer, weil das Eisen sonst im Zustande des Roheisens niederschmelzen würde. Die Form liegt vollkommen horizontal.

Beim Anlassen des Luppenfeuers wird der Schmelzraum häufig mit Lehm bekleidet und dann mit Kohlenlösch ausgefüllt. Oft fällt aber auch die Lehmauskleidung fort. Nachdem das Feuer sorgfältig abgewärmt ist, wird es mit neuen Kohlen gefüllt, und dann sucht man zuerst durch sehr leichtflüssiges (oder durch Kalkzusatz leichtflüssig gemachtes) Erz die Wände des eigentlichen Schmelzheerdes aus verschlacktem Erz zu bilden, welches an den aus Kohlenlösch bestehenden Wänden des Heerdraumes niederschmilzt. Man nennt dies das Ausbrennen des Heerdes. Das nun folgende Eingehenlassen der Erze wird an einigen Orten das Zutreiben des Steins genannt. Das Erz wird zu diesem Zweck schaufelweise auf den über dem Feuer aufgehäuften conischen Kohlenhaufen geworfen, durch welchen es sich nach und nach durchziehen oder durchschmelzen muss. Frisches Erz wird nicht eher aufgegeben, als bis sich die vorige Gicht gesenkt hat. Der Kohlenhaufen wird von Zeit zu Zeit erneuert und der Process so lange fortgeführt, bis sich hinlänglich viel Eisen im Feuer angehäuft hat, um das Herausnehmen der Luppe nothwendig zu machen.

<sup>1)</sup> Das Original erwähnt diese nicht. — <sup>2)</sup> Eisenhüttenk. IV, 287.

Die Beschaffenheit des Eisens hängt ganz von dem schnelleren oder langsameren Sinken des Erzes ab; je schneller dies stattfindet, um so besser wird der Deul. Man hilft hiergegen durch Zusatz von gaaren Schlacken. Umgekehrt, je langsamer das Erz sinkt, um so gaarer wird die Luppe, aber um so mehr Erz wird auch verschlackt. Bei einem zu langsamen Gange muss man den Heerd verengen, das Gebläse verstärken, den Satz abbrechen und rohe Schlacken zuschlagen, bei einem sehr schnellen Gange kann sogar der Fall eintreten, dass man gar keine Luppe, sondern bloss gaare Schlacke (Frischlech) erhält, wogegen bei einem zu rohen Gange nur etwas Roheisen und sehr viel Rohschlacke (matter Sch) entsteht.

Es ist die Hauptaufgabe des Arbeiters, das richtige Verhältniss des Erzes zu den Kohlen zu treffen und die Rohschlacke von Zeit zu Zeit auszusteichen, ohne das Eisen ganz davon zu entblößen.

Wenn der letzte Stein aufgegeben ist, so werden die an den Wänden des Schmelzraumes etwa angeschmolzenen Stücke abgestossen und abniedergeschmolzen, dann wird der Heerd abgeräumt und das fertige Stabeisenstück ausgebrochen.

In Schlesien wurde durch diesen Process sofort gaares Eisen erzeugt, welches nach dem Zängen zerhauen und bei der Bereitung der folgenden Luppe ausgeschmiedet ward. In der Pfalz dagegen erzeugte man einen halbgaaeren Deul, welcher in einem Löschfeuer (oft mit einem Abgang von 30 Proc.) umgeschmolzen wurde.

Abweichungen von dem beschriebenen Verfahren fanden sich hin und wieder, indem man in einigen Rennheerden das Erz mit Kohlen gehichtet vor sehr stechender (stark geneigter) Form niederschmolz und das Eisen auf dem Boden zur Gaare brachte. Damit das Erz nicht durchrollte, befeuchtete man es dann mit Wasser, ja rührte es selbst zu einer breiartigen Masse an.

In Schlesien, wo man den Heerd des Luppenfeuers aus feuerfestem Thon oder aus Ziegeln rund aufführte, brachte man alle 6 Stunden eine Luppe von  $1\frac{1}{4}$  bis  $1\frac{1}{2}$  Centner fertig, oder wöchentlich 30 bis 35 Ctr. Stabeisen.

Karsten stellt die Resultate dieser Methode mit denjenigen zusammen, welche bei der Verhüttung der Erze bei Holzkohlen im Hohofen und nachfolgender Verfrischung des Roheisens gleichfalls bei Holzkohlen erzielt wurden. Er sagt (1841)<sup>1)</sup>:

„In Oberschlesien sind Tarnowitzer Erze (mit sehr viel Kieselthon vermengte Brauneisensteine) verluppt worden und eben diese Erze werden auch jetzt in Hohöfen verschmolzen. Im Luppenfeuer verbrauchte man 1  $1\frac{1}{2}$  Ctr. Stabeisen 90 Cubikfuss Holzkohlen, also zu 1 Ctr. Stabeisen 90 Cubikfuss Kohlen und erzeugte im grossen Durchschnitt aus 8 Ctrn.

<sup>1)</sup> S. 291.

Zwischen die Luppenfeuer und den Stückofen stellen deutsche Metallurgen noch einen Ofen von mittlerer Höhe, den sie als Blaseofen oder Bauernofen zu bezeichnen pflegen<sup>1)</sup>, welcher früher namentlich in Norwegen und Schweden angewendet wurde, und obwohl er dort allerdings schon seit einem Jahrhundert ausser Gebrauch gekommen ist, doch noch jetzt in Finnland benutzt werden soll<sup>2)</sup>. Man pflegt diese Art von Oefen mittlerer Höhe auch als Osmund-Oefen (*Osmund furnace*), vom schwedischen Worte Osmund, welches den darin gewonnenen Wolf bezeichnet, zu nennen.

#### a. Der Osmund-Ofen.

Die folgenden Nachrichten über den Osmund-Ofen verdankt der Verfasser seinem Freunde Andreas Grill. 1732 beauftragte die königliche Eisenhüttenbehörde einen ihrer Bergbeamten damit, eine genaue Beschreibung des Osmundprocesses, welcher damals nur noch in einer Provinz Schwedens ausgeübt wurde, anzufertigen, und zu diesem Zwecke bereiste derselbe jene Gegend. Seine Beschreibung war mit einer Originalzeichnung versehen, welche den Ofen, die dabei angewendeten Gezähestücke u. s. w. darstellt, und nach dieser sind auch die nachstehenden Holzschnitte ausgeführt worden. Auch Swedenborg giebt in seinem grossen Werke über das Eisen eine Beschreibung des Osmund-Ofens, welche er nach seiner Angabe einer Schrift des Schweden Peter Laxholm<sup>3)</sup> entnommen hat. Auch er giebt eine Zeichnung, welche in allen wesentlichen Theilen der von Grill identisch ist und daher ohne Zweifel von demselben Original copirt ist.

Beschreibung des Holzschnittes Fig. 41 (a. f. S.), wie sie im Original gegeben ist.

*A* Haufen von ungeröstetem Raseneisenerz. *B* Rösthaufen auf Holz. *C* Haufen gerösteten Raseneisenerzes. *D* Erdbohrer zum Schürfen nach Erz. *E* Holzkohlenrechen. *F* Eisenschaufel. *G* Zange, um die Osmundluppe aus dem Ofen zu ziehen. *H* Schlackenhaken, gleichfalls beim Herausnehmen der Luppe gebraucht. *K* Brechstange zur Reinigung des Schlackenloches und der Formöffnung. *L* Grosser Schlägel, zum Behämmern der aus dem Ofen kommenden Luppe. *M, M* der Eisenklumpen (*blästra*) oder Osmund, zum Theil zerspalten. *N* die Axt. *O* die Tritte zur Bearbeitung der Balgen. *P* Brücke aus Brettern. *Q* Stichloch für die Schlacke. *R* Form. *S* Holzschaufel zum Aufgeben des Erzes in den Ofen.

Im Allgemeinen wird aus den Holzschnitten die Construction des Osmund-Ofens hinlänglich klar zu ersehen sein. Swedenborg giebt einen horizontalen Durchschnitt durch die Mitte der Form, aus dem her-

<sup>1)</sup> Lehrb. der Probir- u. Hüttenkunde. Wehrle, 1844. 2. S. 116 u. Karsten, IV. S. 285. — <sup>2)</sup> Aehnlich gebaute Oefen, in welchen indessen Roheisen erzeugt wird, existiren noch jetzt in Schweden, z. B. in der Nähe von Robertsholm bei Gefle und bei Nora. — <sup>3)</sup> Regnum Subterraneum sive Minerale. 1734. p. 119.

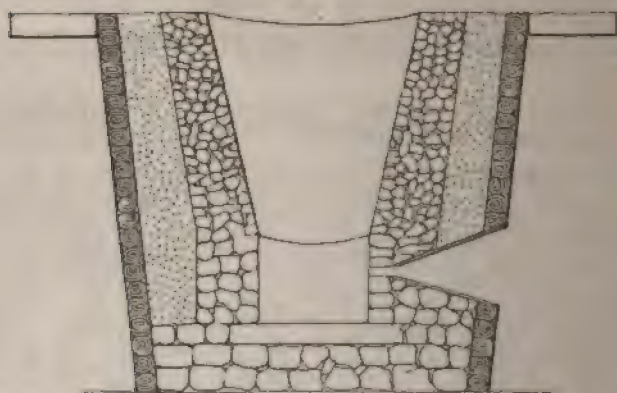
vorzugehen scheint, dass sich am Boden ein viereckiger Heerd zur Aufnahme des reducirten Eisens befindet. Nahe dem Stichloch Q (Fig. 41)

Fig. 41.



Osmund-Ofen nach alter Zeichnung.

Fig. 42.



Osmund-Ofen. Verticaler Querschnitt durch die Form, nach Swedenborg's Zeichnung.

war eine grosse Oeffnung im Futter des Ofens angebracht, durch welche die Luppe herausgeholt und welche während des Betriebs des Ofens zeitweise mit Steinen ausgesetzt wurde. Das Innere des Ofens (das Ofenfutter, *the inner lining of the furnace*) war aus feuerfesten Steinen hergestellt und der zwischen diesem Futter und der Holzkumkleidung bleibende Raum mit Erde ausgefüllt.

Das in dem Osmund-Ofen verschmolzene Erz war Raseneisenstein, der im Wesentlichen bekanntlich aus Eisenoxydhydrat besteht. Hinsichtlich der Art des Vorkommens und der Gewinnung giebt Swedenborg eine eingehende interessante Beschreibung, aus welcher das Folgende entnommen ist.

Ueberall in Schweden, sowohl im nördlichen als im südlichen Theile Landes, wird das Erz vom Boden der Seen und Ströme gewonnen.

Man bezeichnet es als Seeisenerz (*vena lacustris ferri*). Das in Annarika vorkommende wird als uneben von Structur, oder schwammig; von brauner Farbe (*coloris brun*), zerreiblich zwischen den Fingern und im Bruche geschnittenem Leder gleichend beschrieben. Es findet sich in einzelnen Stücken von verschiedener Form und zuweilen von der Grösse eines Handtellers auf, und in runden Körnern von der Grösse von Gersten- oder Weizenkorns, oder auch einer Bohne; es wird nicht von den Ufern gefunden und ersetzt sich im Verlauf von 20 bis 30 Jahren wieder. Während des Sommers wird das Erz von Booten mit Hilfe von Schleppnetzen gesammelt, während des Winters dagegen durch Löcher, welche in das Eis gehauen worden waren, heraufgeholt. In ganz Småland und den anstossenden Provinzen sind derartige erzführende Seen, welche ein reichliches Material für die Roheisenerzeugung auf gewöhnliche Weise liefern. Swedenborg sagt darüber noch: *hic Mars uvidus amat fundos lacuum*. Im trocknen Zustande ist es leicht und porös, als enthielte es wenig Metall, aber doch ist es Eisen daran. Die Erze wechseln sehr in Bezug auf Reichthum und Güte, die eine Art giebt die schlechteste, die andere die beste Sorte Eisen.

Die schwedische Abtheilung der Weltausstellung zu London im Jahre 1862 enthielt eine interessante Sammlung von Seerzen, welche mit einer Beschreibung von C. W. Sjögrén begleitet war, der das Folgende entnommen ist <sup>1)</sup>.

Unter den hauptsächlich in den Seen und Strömen Smålands vorkommenden Erzen kann man fünf Varietäten unterscheiden. Alle haben concretionäre Structur und werden nur nach der Aehnlichkeit in Form und Grösse ihrer einzelnen Theilchen mit Gegenständen des täglichen Lebens bezeichnet, als:

1) Perlerz (*pearl-ore*), mit 45 Proc. Eisen, ist sehr hart und schwer, beim Bruch dunkelbraun, ölig glänzend; es kommt hauptsächlich auf thonigem oder thonigem Boden vor.

2) Klettenerz (*bur-ore*) hat seinen Namen nach der Frucht der Klette; es ist etwas schwammig, sehr leicht und giebt selten über 30 Proc. Eisen; es zerbricht leicht und zerbröckelt beim Trocknen; es wird gewöhnlich auf grasigem Boden gefunden.

<sup>1)</sup> On the Swedish Lake-Ores, in illustration of samples sent to the Great Exhibition in London, 1862. By C. W. Sjögrén. Ekesjö, 1862. Siehe auch die Angabe zur genaueren Kenntniss des Eisenhüttenwesens in Schweden. Von Dr. H. v. Meyer. Berlin, 1829. pp. 191—195.



3) Münzerz (*money-ore*) kommt in kleinen, runden münzenähnlichen Plättchen vor, ist dichter als die beiden vorhergehenden Sorten, sein Bruch ist ähnlich dem des Perlerzes; es giebt etwa 40 Proc. Eisen.

4) Kuchenerz (*cake-ore*) wird in Form von runden Kuchen in 2 bis 6 Zoll Durchmesser gefunden, ist weich, sehr leicht und dunkelgrau; es wird als sehr arm betrachtet, da es nicht mehr als 25 Proc. Eisen enthält und wird in Folge dessen auch selten benutzt; es findet sich auf kiesigem oder thonigem Boden.

5) Pulvererz (*gunpowder-ore*) tritt in Körnern auf, deren Farbe zwischen grünlich-gelb und glänzend-schwarz schwankt, ist im reinen Zustande sehr schwer und kann bis zu 50 Proc. Eisen geben, welches für Giessereizwecke sehr geeignet ist; es hat zur Unterlage einen feinen Sandboden, welcher sich zuweilen kaum von dem Erze trennen lässt, sobald letzteres aus dem Seewasser herausgenommen ist.

Die Seeerze sind stets mit mehr oder weniger Unreinigkeiten gemengt, deren hauptsächlichste in Sand besteht, wovon sie zuweilen bis 30 oder 40 Proc. enthalten. Der Gehalt an Eisenoxyd, Eisen- und Manganoxydul schwankt zwischen 20 und 60 Proc., der an Kieselsäure erreicht im Durchschnitt 10 Proc., der an Phosphorsäure 0,05 bis 4 Proc. und der von hygroskopischem Wasser 7 bis 30 Proc. An einer Stelle fand man Seeerz mit 20 Proc. Mangan. Uebrigens sind genaue Analysen nach Svanberg bereits in grosser Zahl Seite 420 und 421 mitgetheilt worden.

Diese Erze werden gewöhnlich in der Nähe von Geröhrichten gefunden und an den Abdachungen von Untiefen der grösseren und tieferen Seen und bilden Lager von 30 bis 600 Fuss Länge bei 15 bis 45 Fuss Breite und 8 bis 30 Zoll Dicke. Niemals kommen sie in starken Strömungen des Wassers vor. Uebrigens wird nicht dieselbe Varietät in dem ganzen Wasserlauf gefunden, als Regel gilt vielmehr, dass sich Pulvererz am Anfang findet, dann Perlerz folgt und schliesslich Münz- und Kuchenerz. Das Seeerz erzeugt sich in kurzer Zeit und es giebt Beispiele, wo das Erz in Seen, nachdem es vollständig erschöpft war, nach Verlauf von 26 Jahren zu solchem Grade wieder angehäuft war, dass es Lager von mehreren Zollen Mächtigkeit bildete. Man kann annehmen, dass die Erze ihren Ursprung infusorischer Thätigkeit verdanken.

Interessant ist die Art der Gewinnung des Erzes im Winter. Gegen Ende des Herbstes, wenn die Seen mit 2 bis 3 Zoll dickem Eis bedeckt sind, geht der Erzsammler an seine Arbeit. Er macht kleine Löcher in die Eisdecke und senkt eine lange Stange ein, durch welche er sich theils nach dem Gefühl, theils nach dem Klange überzeugt, ob Erz vorhanden ist oder nicht; es erfordert lange Uebung, diese Arbeit mit Erfolg auszuführen. Der Erzsammler bemerkt sich die Grenzen des Lagers, welches er so untersucht hat, mit kleinen in das Eis gesteckten Zweigen und macht so gewissermaassen seinen Fund zu seinem rechtmässigen Eigen-

thum. In der Weise steckt er so viele Stellen ab, als er während des Winters zu verarbeiten gedenkt. Ist dann das Eis stark genug geworden, so macht er ein etwa 3 Fuss im Durchmesser weites Loch an der äusseren Grenze seines Feldes und lässt durch dasselbe auf den Boden des Sees ein Sieb, welches aus einem an einer langen Stange befestigten durchlöcherten Eisenblech besteht. Dann sammelt er das Erz mittelst eines eisernen Rechen von etwa 2 Fuss Breite, welcher gleichfalls an einer Stange befestigt ist, zu einem Haufen und füllt mit einem anderen nur 6 Zoll breiten Rechen das Sieb, welches nun heraufgezogen und auf die Eisdecke ausgeleert wird. In diesem Zustande ist das Erz mit Schlamm, Thon und Sand gemischt, und um es davon zu trennen, wird es in ein zweites Sieb gebracht, welches 2 bis 3 Zoll unter die Oberfläche des Wassers gesenkt wird und dort eine schüttelnde Bewegung erhält, wodurch die Unreinigkeiten durch die Löcher gehen, während das Erz verhältnissmässig rein zurückbleibt. Zwei Leute vereinigen sich gewöhnlich zu dieser Arbeit, einer ist mit dem Sammeln des Erzes, der andere mit dem Waschen desselben beschäftigt. Kommt das Erz ziemlich reichlich vor, so pflegt ein Mann von 10 bis zu 20 Ctr. täglich zu sammeln; aber das hängt natürlich nicht allein von der Geschicklichkeit des Arbeiters, sondern auch von der Art des Erzvorkommens und der Beschaffenheit des Seebodens ab. Diese Erzfisherei wird während des grössten Theils des Winters in Småland in ausgedehntem Maasse vorgenommen.

Die Erze, die wie gesagt ursprünglich für die in dem vorliegenden Capitel beschriebene Art der Eisenerzeugung gesammelt wurden, bilden noch heutigen Tages eine nicht unwichtige Grundlage der Roheisendarstellung, wie die S. 421 mitgetheilte statistische Tabelle zeigt.

Nach dieser Abschweifung kehren wir zum Betriebe der Osmundschmelzerei zurück. Das Erz, nachdem es an der Luft getrocknet worden, wurde in Haufen geröstet, wobei Holz als Brennmaterial diente. Die Röstung war in zwei Tagen vollendet. Das geröstete Erz wurde mit Holzkohlen verschmolzen, und dieselbe Folge von Operationen, welche nun schon ausführlich beschrieben worden ist, nahm ihren Verlauf. Der Deul war hinreichend rein, um sofort in verschiedene Waaren ausgeschmiedet werden zu können; während jedes Eisenstück, welches nach dem Herausholen des Deuls zurückgelassen ward, sich so unrein zeigte, dass es nöthig war, es einer abermaligen Erhitzung zu unterwerfen und die Unreinigkeiten durch kräftigeres Hämmern auszutreiben <sup>1)</sup>.

Es konnten nicht mehr als 30 Ctr. wöchentlich in einem solchen Ofen producirt werden, und bei der Weiterverarbeitung des Osmund oder Deuls hatte man einen Verlust von 33 bis 50 Proc. Es ist besonders

---

<sup>1)</sup> Ut autem, si quæ residuæ sint, impuriore adeoque inutiles particulæ fortiori Vulcani ministerio expellerentur, alteri coctioni eadem destinabatur quantalacunque moles. Op. cit. p. 119.

der Aufmerksamkeit werth, dass trotz der Gegenwart eines grossen Phosphorgehalts in dem Erze der Osmundofen doch ein gutes Schmiedeseisen lieferte, während das von denselben Erzen auf die heutige Weise durch Darstellung von Roheisen und Ueberführung desselben in Schmiedeseisen gewonnene Product kaltbrüchig und daher schlecht ist.

Es wurde bereits oben bemerkt, dass der Osmund-Ofen noch in Finland in Gebrauch steht, ein Factum, welches, wie es scheint, den Metallurgen wenig bekannt ist. Aber noch interessanter ist, dass dieser Apparat neben dem modernen Hohofen seine Existenz behauptet. Auch hier dient als Material das sogenannte Seeerz und aus demselben kann nur mittelst des Osmund-Ofens gutes Eisen gemacht werden; wovon ohne Zweifel der Grund darin liegt, dass der Phosphor aus dem Erze nicht in das Eisen geht, sondern in die Schlacke übergeführt wird. Ueber diese Methode giebt ein Schriftchen, welches in Stockholm erschienen ist <sup>1)</sup>, Auskunft und es sind daraus die folgenden Angaben entnommen:

Im Norden und Nordwesten Finlands, besonders in der Provinz Wiborg und den anliegenden Theilen von Kuopio werden viel Seeerze verschmolzen und zwar in eigenthümlich geformten „harkhyttor“ genannten Oefen, ein Name, welcher von dem finnischen Worte harkko, welches Stück, Klumpen, Deul bedeutet und dem schwedischen Worte hytta, welches Ofen bedeutet, abgeleitet ist. Diese Oefen bestehen nach der Beschreibung aus einem etwa 6 Fuss <sup>2)</sup> hohen Schacht; die Masse reducirten Eisens soll zwar schmiedbar sein, ist indessen häufiger eine Mischung von Roh- und Schmiedeseisen und muss deshalb in einer Art Feinfeuer umgeschmolzen werden.

Die See- und Wiesenerze Finlands werden ebensowohl in diesen niedrigen Harkhyttor verschmolzen, als auch in Hohöfen und hin und wieder, wie zu Warkaus im District Kuopio, stehen beide Oefen, sammt einem Frischfeuer zur Darstellung von Schmiedeseisen dicht neben einander. Das von den genannten Erzen in Hohöfen erzeugte Roheisen wird hauptsächlich für Gusswaaren verwendet und zu diesem Zwecke meist nach St. Petersburg gesandt, während die niedrigen Oefen besser für Schmiedeisendarstellung geeignet sind, weil, wie bereits erwähnt, das Eisen dabei nicht kaltbrüchig durch Phosphorgehalt wird.

In einem solchen Blaseofen zu Pangakoski im District von Kuopio werden jährlich 2000 Ctr. Schmiedeseisen aus Seeerzen producirt, ein Eisen, welches als ausserordentlich gut angesehen und zum Theil am Erzeugungsort zu Nägeln verarbeitet wird.

Die Zahl der kleinen Blase- oder Harköfen in Finland ist folgende:

<sup>1)</sup> „Några Ord om Finlands Bergshandtering. Af L. J. Igelström.“ Stockholm, 1861. — <sup>2)</sup> 3 ell.

Name des Districts.	Zahl der Oefen.
Kuopio . . . . .	13
Uleaborg . . . . .	6
Abo . . . . .	2
Wasa . . . . .	2
Tavastehus . . . . .	2
Zusammen . . . . .	25

Die Beschreibung dieser Art Oefen kann nicht besser als mit den Worten Grill's geschlossen werden: „Ist es nicht interessant, den so einfachen und doch so erfolgreichen Weg mit anzusehen, auf dem (bei der Osmund-Ofenarbeit) Alles ausgeführt wird? Hat der Bauer seine Feldarbeit im Jahre beschlossen, so geht er für einige Wochen mit seiner Familie in den Wald, um sich einiges Geld zu erwerben durch die Darstellung von Eisen, welches er im Winter zu Markte bringt. Die Gegend, welche in dem Holzschnitte (Fig. 41) dargestellt ist, zeigt nicht mehr Civilisation als Hudsons-Bay. Der Mann mit dem Barte ist ein Leinwandbauer, einer jenes Stammes, der, soweit Ueberlieferungen gehen, gute Bogenschützen geliefert hat. Die Frau ist ein Muster weiblicher Betriebsamkeit, ihre Hände sind mit der Spindel beschäftigt, während ihre Füße die Balgen bearbeiten.“ „Ich gestehe,“ sagt Percy, „diese alten metallurgischen Processe haben einen eigenen Reiz für mich, theils wegen des Interesses, welches allem Alten anhängt, theils wegen der malerischen Scenerie, in welche viele dieser alten Werke angelegt sind, theils wegen der Betrachtung, dass das, was einst gute Dienste that, jetzt für immer vorbei ist.“

#### b. Der Stückofen (*High bloomery furnace*).

Der Stückofen ist, wie schon oben bemerkt, die schliessliche Entkohlungsstufe der Oefen, in welchen schmiedbares Eisen direct aus dem Roheisen erzeugt wurde, und er kann als Grundlage zur Entwicklung des modernen Hohofens betrachtet werden. Ja in diesem Ofen waren die Bedingungen zur Bildung von Roheisen oft schon so günstig, dass die erzeugte Luppe sich höher kohlte und vor der Weiterverarbeitung unter dem Hammer noch einem Entkohlungsprocess unterworfen werden musste. Früher waren diese Oefen in verschiedenen Gegenden Europas in Gebrauch, namentlich in Kärnthen, Krain und Steyermark; aber schon 1841 (Karsten<sup>1)</sup>), dass sie in Folge ihres grossen Brennmaterialverbrauchs fast gänzlich aufgegeben seien und nur noch in Ungarn und in Deutschland im Henneberger District in beschränktem Maassstabe angewendet werden. Beschreibungen dieser Ofenart und der damit zusammenhängenden Arbeiten finden sich in allen älteren Hüttenkunden, eine der

<sup>1)</sup> Karsten, Handb. d. Eisenhüttenk. 1841. 3. p. 34 u. 4. p. 283.

besten ist indessen die von Jars in seinem Berichte über die Eisenhütten zu Eisenerz am Erzberge in Steyermark <sup>1)</sup>.

Als Beispiel ist hier ein charakteristischer Stückofen gewählt worden, welcher früher in der Nähe von Schmalkalden in der Grafschaft Henneberg des früheren Kurfürstenthums Hessen in Betrieb war und den dort vorkommenden Spath- und Brauneisenstein verarbeitete <sup>2)</sup>.

Diese bereits S. 353 erwähnten Vorkommnisse, welche sich in geringer Entfernung von der Stadt in dem mächtigen Vorkommen des Stahlberges finden, haben seit Alters die Grundlage einer regen Eisenindustrie gebildet.

Die innere Form des Ofens war die zweier abgestumpfter Kegel, welche mit ihren Grundflächen aufeinander gesetzt sind, also ungefähr die Form unserer jetzigen Hohöfen. Die Gesamthöhe des vorliegenden Ofens betrug 16 Fuss, während zwei benachbarte nur 12 Fuss Höhe hatten. Der Durchmesser am Boden war  $2\frac{1}{2}$  Fuss, an der oberen Oeffnung der Gicht (*top* oder *mouth*)  $1\frac{1}{2}$  Fuss und im weitesten Theile, dem Kohlensack, welcher gerade in der Mitte der Höhe lag, d. h. 8 Fuss über dem Boden, 4 Fuss 2 Zoll. An der Gicht war das Ofengemäuer noch einige Fuss höher mit allmäliger Erweiterung aufgeführt, um bequemer aufgeben (*to charge*) zu können. Man blies mit einer Form (*twyer*), welche 14 Zoll über dem Boden lag; aber im Verlauf eines längeren Betriebes wurde der den Boden bildende Stein, der Bodenstein (*hearth-stone*), so weggefressen, dass die Höhe der Form allmähig auf 20 Zoll stieg. Dieser Wechsel in der Formhöhe soll einen ausserordentlichen Einfluss auf das Ausbringen (*yield*), die Qualität des Productes und den Verbrauch an Holzkohle gehabt haben. Die Form, welche aus Kupfer gefertigt war, lag horizontal und ragte 3 Zoll in den Ofen, letzteres ein sehr wichtiger Unterschied gegen unsere Hohöfen. Der Bodenstein bestand aus Kieselconglomerat und hatte 2 bis 3 Zoll Fall nach dem Zugloche hin, durch welches das metallische Stück, der Wolf, herausgeholt wurde. Dieses Loch war 2 Fuss weit und wurde vor Beginn des Schmelzens mit Ziegeln und Thon zugestopft. Der Wind wurde von Bälgen, welche durch Wasserräder bewegt wurden, erzeugt.

Nach Karsten wechselte die Höhe dieser Art Oefen zwischen 10 und 16 Fuss. Bei einigen erweiterte sich der innere Raum, der Schacht (*shaft*), regelmässig vom Boden bis zur Gicht, die meisten aber hatten ihre grösste Weite in der Mitte. Der Querschnitt des Schachtes war entweder rund oder viereckig. Bei einigen Oefen, z. B. denen zu Eisenerz, wurde der Wind auf der Seite eingeführt, auf welcher sich die Oeffnung zum Herausholen des Wolfes befand, in welchem Falle jedesmal vor dem Ziehen der Luppe eine Entfernung der Balgen nothwendig

<sup>1)</sup> Voyages métallurgiques, 1774. 1. p. 37 u. f. — <sup>2)</sup> Der Stoff zu dieser Beschreibung ist aus dem Werke: Praktische Abhandlung über die Eisen- und Stahlmanipulation in der Herrschaft Schmalkalden von Joh. Chr. Quantz, Hütten-schreiber zu Lehrbach. Nürnberg, 1799. S. 28 u. f. entnommen.

wurde <sup>1)</sup>. Die Formen waren gewöhnlich aus Thon, selten aus Kupfer hergestellt, und hinsichtlich ihrer Weite galt keine bestimmte Regel. Jars beschreibt die zu Eisenerz gebräuchlichen folgendermaassen: Ein ziegelartiger Klumpen getrockneten Thons von etwa 4 Zoll Dicke wurde in den Mittelpunkt des Ziehloches gelegt, so dass er etwa 10 Zoll in das Innere des Ofens hineinragte. Seitwärts dieses Klumpens wurden noch andere Thonklumpen angebracht, welche 8 bis 10 Zoll breit, aber nur 2 Zoll dick waren. Die Fugen wurden mit Thon verschmiert und dann wurde mit einem zugespitzten Eisenstab ein Loch durch den grossen Klumpen gemacht, welcher dadurch in eine Form umgewandelt ward. Dieses Loch war etwa 3 Zoll weit an der Aussenseite und 1½ Zoll an der Innenseite des Ofens und befand sich ungefähr 12 Zoll über dem Boden <sup>2)</sup>.

Beim Beginn des Schmelzens wurde das Ziehloch in der beschriebenen Weise geschlossen, der Ofen mit Holzkohle, welche durch die Form angezündet ward, gefüllt. Die Balgen arbeiteten kurze Zeit und wurden dann wieder abgestellt, damit sich die Holzkohle allmählig entzündete und der Ofen nach und nach erhitze. Sobald das Feuer die Gicht erreicht hat, wird das Gebläse wieder angelassen und die abwechselnde Beschickung des Ofens mit Eisenerz und Holzkohle beginnt. Zuerst wird nur wenig Erz aufgegeben, allmählig aber wächst das Quantum, bis das richtige Verhältniss zwischen Holzkohle und Erz erreicht ist, d. h. etwa 4 Maasseinheiten der ersteren auf eine des letzteren.

Die Schlacke wird durch eine in den Verschluss des Ziehloches gemachte Oeffnung, welche beständig offen bleibt, abgestochen. An einigen Orten wird das Stichloch für die Schlacke zuerst niedriger angelegt und steigt dann gleichzeitig mit der Form in demselben Maasse, als die metallische Masse am Boden anwächst.

Die Schlacke, welche sich zuerst einfindet, wird, wenn sie auch nur eine kleine Menge Eisen enthält, gepocht und verwaschen, um die Metalltheilchen, welche mechanisch eingemengt sind und welche nach Karsten in Kügelchen von Roheisen bestehen, wieder zu gewinnen. Hat sich dagegen schon viel Eisen im Heerde gesammelt, so müssen sich die Schlacken vor dem Abstich häufen, um die Eisenmasse im Ofen heiss zu halten; denn sonst würde sie zu schwierig zu entfernen sein und der Ofen sehr beschädigt werden, was in der That zuweilen passirt. Hat sich die gehörige Menge Eisen im Heerde gesammelt, wovon sich der Schmelzer mittelst einer Untersuchung durch die Form überzeugt, so wird mit Aufgeben aufgehört und man lässt den Ofen niedergehen oder man setzt einige Mal leere Gichtung, d. h. bloss Kohlen ohne Erz.

Die Schlacke vor dem Abstich wird mit Wasser abgekühlt und fortgebracht, dann das Ziehloch geöffnet und die Eisenmasse, nachdem sie von den Wänden und dem Boden gelöst ist, aus dem Ofen gezogen.

---

<sup>1)</sup> Jars, Op. cit. 1. S. 38. — <sup>2)</sup> Op. cit. p. 40.

Zuweilen kommt es vor, dass die Masse einer beginnenden Schmelzung unterlegen hatte und dann fest an den Bodenstein anhängt, dann lässt man den Ofen abkühlen und entfernt die Masse auf die bestmögliche Weise.

Diese Operation muss sehr schwierig gewesen sein. Jars giebt eine genaue Beschreibung davon, wie sie zu Eisenerz ausgeführt wurde, wo man den Wolf mit grossen Zangen packte und mit Ketten, die an einer mit dem Wasserrad verbundenen stehenden Walze befestigt wurden, herauszog.

Die Eisenmasse, welche, wie bereits gesagt, gewöhnlich Stück oder Wolf genannt wurde, erhielt in einigen Gegenden auch die Namen Maass oder Guss, sie war nach Karsten meistens von etwas flüssigem Roheisen umgeben, welches man in Steyermark Graglach nannte.

Sobald der Wolf herausgezogen war, wurde er mit einer grossen Menge Holzkohlenstaub bedeckt, um ihn vor oberflächlicher Oxydation durch die atmosphärische Luft zu schützen und ihn heiss zu erhalten. Er kam darauf unter den Hammer, welcher zuerst nur langsam schlagen durfte, und wurde zu einem runden 3 bis 4 Zoll starken Kuchen bearbeitet und dieser in zwei ziemlich gleiche Theile zerschroten<sup>1)</sup>, welche wieder in kleinere Stücke getheilt und zu Stäben in gewöhnlicher Weise ausgereckt wurden. Acht Leute waren für die Operationen des Zängens, Zerschrotens u. s. w. erforderlich.

Zu Eisenerz wurde, nach Jars, die Luppe zuerst von zwei Arbeitern in zwei gleiche Hälften mittelst eben so vieler Setzeisen zertheilt und dann vollständig mit Hülfe von Keilen und grossen Hämmern zerschroten.

Ein Wolf wog im Schmalkaldischen zwischen 4 und 6 Centner und erforderte zu seiner Herstellung 216 bis 234 Cubikfuss Holzkohlen. Im Durchschnitt wurden drei solche Wölfe im Tage, d. h. 60 bis 70 Ctr. wöchentlich dargestellt. Bei einem der beschriebenen Ofen waren drei Arbeiter zu gleicher Zeit in achtstündigen Schichten (Arbeitszeiten, *shifts*) beschäftigt. Sonntags ruhte die Arbeit. Zu Eisenerz wurde ein weit schwererer Wolf erzeugt, welcher zwischen 13 und 14 Centner wog, aber das Gestell (*hearth*) des Ofens war auch viel weiter, nämlich 4 Fuss breit und 2 $\frac{1}{2}$  Fuss tief in der Formhöhe. Nebenbei erhielt man noch 6 bis 7 Centner Eisen, welches, nach Jars, aus dem Ofen floss, daher Roheisen oder Stahl war. Es wurden also 20 Centner Eisen und Stahl im Ganzen bei einer einzigen Schmelzoperation gewonnen und letztere dauerte 18 Stunden, wovon 15 auf die Metalledarstellung, 3 auf das Ausräumen des Wolfs, dessen Zertheilung und die Vorrichtung des Ofens für die nächste Charge verwendet wurden. Diese Vorrichtung des Ofens bestand in dessen Reinigung, der Ausbesserung des Gestells und der Bedeckung des Bodens

<sup>1)</sup> Nach Quantz (op. cit. p. 36) wurden diese Theile Stücke genannt und gaben dem Ofen den Namen, während das Ganze Guss hiess, ein unpassender Name, da keine eigentliche Schmelzung stattgefunden hatte. Nach anderen Metallurgen wurde aber das Ganze Stück genannt, und in diesem Falle leitet sich auch der Name des Ofens weit natürlicher ab.

mit einer ebenen und festen Lage von angefeuchtetem Holzkohlenpulver. Die Arbeiter waren <sup>1)</sup> verbunden, wöchentlich 7 Stücke oder Wölfe zu machen, welche das Product von 91 Kübeln oder circa 318 Centner Erz darstellten. Der Kohlenverbrauch war ein verhältnissmässig noch beträchtlicher als bei dem Rost- (Roheisen-) Schmelzen, wo man auf jeden Centner Erz circa  $12\frac{3}{4}$  Cubikfuss verbrauchte.

Das Metall, welches bei diesem Process den Wolf zusammensetzt, wird von Quantz als weich, zähe und schmiedbar, freilich in etwas geringerem Maasse als Stabeisen, beschrieben.

Im Hennebergischen wurde die Methode, direct aus dem Erze im Stückofen Schmiedeisen herzustellen, nach und nach von dem jetzigen Hohofenprocess verdrängt. Aber da der Begehr nach Stückofeneisen auch nach der Einführung des letzteren Processes bestehen blieb, so wendete man denselben Ofen für die Erzeugung beider Sorten Eisen an <sup>2)</sup>.

Die Oefen, welche hier zur Roheisendarstellung angewendet wurden, unterschieden sich ursprünglich nur durch ein etwas engeres Gestell, aber da man sie ununterbrochen benutzen, d. h. immerwährend blasen konnte, so nannte man sie Blaseöfen, Blaaöfen oder Blauöfen <sup>3)</sup>. Hieraus entstanden nach und nach bei vortheilhaft gefundener Erhöhung ganz allmählig unsere jetzigen Hohöfen, die nun nicht mehr geeignet sind, Schmiedeisen zu geben. Wurde der Blauofen wieder als Stückofen benutzt, so war es nur nöthig, in das etwas erweiterte Gestell vorn eine Oeffnung zu machen, welche gross genug war, um den Wolf herauszuziehen. Die Formwand des Gestelles wurde durch ein Stück Eisen, etwa einen alten Ambos, gebildet, um eine Beschädigung derselben beim Herausziehen des Wolfes zu verhindern, und das Ziehloch in der Vorderwand wurde entweder mit Ziegeln oder geformten Schlackensteinen geschlossen, während die Fugen mit kleinen Ziegelstückchen und Thon ausgesetzt wurden. Die Form liess man so wenig wie möglich in das Innere des Ofens hineinragen, um sie nicht allzu leicht beim Herausziehen des Wolfes von ihrer Stelle zu verrücken.

Nach diesem Umschwung der Verhältnisse, d. h. der theilweisen Einführung des Roheisenbetriebes, bestand der grösste Theil der eisenherzeugenden Materialien in der eisenreichen Schlacke, welche bei der Ueberführung des Roheisens in Schmiedeisen fiel, und hierzu kam noch Hammer Schlag, welcher beim Ausrecken des Eisens zu Stäben erhalten wurde, sowie gelegentlich Rotheisenstein, der jedoch niemals über  $\frac{1}{4}$  der ganzen Beschickung betrug.

---

<sup>1)</sup> Jars, Met. Reisen, übersetzt von A. Gerhard, 1777. Bd. I, S. 67 — <sup>2)</sup> Bemerkungen über den Betrieb der Stücköfen im Hennebergischen. Karsten's Archiv. 1 sér. 1824. 8. S. 239. — <sup>3)</sup> Dies die von Percy sehr begreiflicher Weise nicht gekannte Ableitung des Wortes Blauofen, welches demgemäss nichts mit der Farbe Blau zu thun hat, und daher auch sehr unzuweckmässig im Französischen mit *fourneau bleu* (Lampadius' Manuel de Métallurgie etc. Paris 1840. 2. p. 152) scheinbar wörtlich übersetzt ist.



Da die Bedingung zur Bildung von Roheisen verlängerte Berührung des reducirten Metalls mit Kohlenstoff bei hoher Temperatur ist und diese durch Vergrösserung des Verhältnisses der Holzkohle zu den eisen-erzeugenden Materialien hervorgebracht wird, so musste man umgekehrt, um wieder Schmiedeseisen zu produciren, das Verhältniss an Holzkohle verringern oder in anderen Worten schwerere Gichten (*heavier burden*) geben. Dazu kam aber noch eine Bedingung: Man musste während des Processes die Schlacke frei laufen lassen, so dass der Eisenklumpen, der sich im Heerde des Ofens ansammelte, niemals von Schlacke bedeckt und dadurch vor der Einwirkung des Windstromes geschützt wurde.

Es mögen noch schliesslich zwei Analysen von Karsten Platz finden, deren eine eine reiche Schlacke betrifft, welche als Material der Eisen-erzeugung diente, deren zweite die Zusammensetzung der bei der Erzeugung des Wolfes aus der Ofenbrust abfliessenden Schlacke, welche das Ansehen einer rohen Frischschlacke hat, giebt.

	1.	2.
Kieselsäure . . . . .	11,10	29,1
Thonerde . . . . .	0,09	4,3
Kalk . . . . .	0,13	2,6
Magnesia . . . . .	1,05	9,2
Eisenoxydul . . . . .	84,30	51,7
Manganoxydul . . . . .	2,80	2,9
Alkalien . . . . .	Spur	Spur
	99,47	99,8

In der Schlacke Nr. 2 ist das Verhältniss des Sauerstoffs der Kieselsäure zu dem der Basen beinahe wie 5:6, also noch nicht ganz das eines Singulosilicates. Diese Analysen sind deshalb lehrreich, weil sie den sehr grossen Gehalt an Eisen zeigen, welcher mit der Schlacke verloren geht, eine Bedingung, welche aber gerade der Erzeugung eines Eisens von vorzüglicher Qualität günstig ist, weil eine eisenhaltige Schlacke sich bei niedriger Temperatur schmelzbar zeigt und daher die Reduction des Eisens ebenfalls bei einer Temperatur vor sich gehen kann, in der eine Reduction anderer Stoffe, welche das Eisen verunreinigen würden, namentlich des Siliciums, noch nicht stattfinden kann.

**Schlussfolgerung <sup>1)</sup>.** Fasst man die beschriebenen, ganz oder beinahe ganz ausser Anwendung gekommenen Methoden der Darstellung des Schmiedeseisens und Stahls direct aus den Erzen zusammen, so ist es nicht schwierig, die Gründe ihres Erlöschens zu erkennen. Ein grosser Verbrauch an Holzkohlen gestattet ihre Anwendung nur in holzreichen Gegenden, wo das Holz weder an Ort und Stelle zu Bauzwecken u. s. w. verwendet werden kann oder wegen schlechter Abfuhrwege noch nicht als

<sup>1)</sup> Fehlt dem Original.

Exportartikel höheren Werth erlangt hat; zweitens erfordern sie verhältnissmässig reiche Erze, weil einerseits der grosse Verlust an Eisen, welches in die Schlacken geht, nur bei solchen ein den Arbeitslöhnen entsprechend hohes Ausbringen ergibt und weil andererseits nur solche Erze durch die Rennarbeit zu Gute gemacht werden können, welche wenig erdige Bestandtheile enthalten, d. h. wenig Schlacke geben, da bei reichlicher Schlackenbildung das gebildete Eisen der Einwirkung der Gebläseluft entzogen, sich kohlen und in Roheisen übergehen oder aber bei stetigem Ablassen der Schlacken zum grossen Theil mit verschlackt werden würde; drittens kann man nur verhältnissmässig kleine Mengen im Verhältniss zu der Länge der aufgewendeten Zeit produciren, weil die sämmtlichen Processe in Folge der Nothwendigkeit die fertige Luppe aus dem Ofen oder Herde zu ziehen, nicht ununterbrochen betrieben werden können; viertens erhält man in Folge der von zahlreichen Umständen abhängigen ungleichmässigen Temperatur bald Schmiedeeisen, bald Stahl, bald Roheisen, bald zwei dieser Producte vereinigt und muss häufig noch weitere Operationen mit der Luppe vornehmen, ehe sie ein brauchbares, zu Handelswaare verarbeitbares Erzeugniss liefert.

Hieraus ergibt sich, dass eine Production von grossen Mengen einer bestimmten Eisensorte durch irgend eine der beschriebenen Methoden nicht möglich ist, und daher ist nicht nur mit dem Schwinden der Wälder, sondern auch mit dem Steigen des Begehrs nach Eisen eine derselben nach der anderen zu Grunde gegangen.

Wenn nun aber, wie noch Karsten 1841<sup>1)</sup> anführt, auch in neuerer Zeit Vertheidiger der Rennarbeit aufgetreten sind, so hat das seinen Grund in der Vorzüglichkeit des erzeugten Eisens oder Stahls im Gegensatz zu einem aus gleichem Material auf mittelbarem Wege durch Zwischenbildung von Roheisen erzeugten Producte. Dies rührt von zwei Dingen her. Erstens ist das Eisen bei einer verhältnissmässig niederen Temperatur erzeugt, bei welcher das Oxyd desselben sich zwar reducirt, dagegen die übrigen schädlich einwirkenden Bestandtheile unreducirt bleiben und verschlackt werden. So wird namentlich die Phosphorsäure der Erze nicht reducirt und nicht in das Eisen übergeführt, während der bei dem gewöhnlichen Processe einmal in das Roheisen übergeführte Phosphor sehr schwierig wieder zu entfernen ist. Zweitens ist das Eisen stets mehr oder minder lange Zeit dem oxydirenden Einflusse des Gebläsewindes ausgesetzt, es wird hierdurch freilich ein grosser Theil Eisen verschlackt, aber zugleich auch wieder der grösste Theil der etwa in das Eisen gegangenen nachtheilig wirkenden Bestandtheile, Silicium, Schwefel u. s. w. Hierbei geht allerdings auch gewöhnlich der grösste Theil des Kohlenstoffs, welchen das Eisen aufgenommen hatte, verloren und daher ist es leichter, im Allgemeinen ein gutes sehniges, weiches Eisen, als Stahl mittelst der angeführten Methoden herzustellen.

---

<sup>1)</sup> Eisenhüttenk. IV. S. 281.

Man sieht, dass der Eisenverlust nicht etwa eine Folge schlechter Arbeit, sondern eine Nothwendigkeit des Processes ist, denn erstens war eine Verschlackung von Eisen nothwendig, um eine schon bei der geringen Temperatur, bei welcher das Oxyd sich reducirte, flüssige Schlacke hervorzubringen, und zweitens diente die Oxydation zugleich zur Reinigung des übrigen Theils des Eisens von Kohlenstoff u. s. w.

Im Grunde genommen kommen die sämmtlichen Rennarbeiten in ihren Grundzügen überein, aber es unterscheiden sich die in Heerden und die in Oefen ausgeführten dadurch, dass bei ersteren Reduction, theilweise Kohlhung, Oxydation und Schlackenbildung stets Hand in Hand gehen und gleichzeitig unter Nachhülfe durch den Arbeiter geschehen. dagegen bei den Oefen erst die Reduction und theilweise Kohlhung, und später die Oxydation und Schlackenbildung erfolgt und zwar ohne Zuthun des Arbeiters. Es sind daher insofern die Oefen ein Fortschritt gegen die Heerde, als durch das allmälige Niedergehen der mit Kohlen abwechselnd geschichteten Erzgichten die im Heerde zu demselben Zwecke nothwendige menschliche Arbeit erspart wird.

### Neuere Rennarbeiten.

Die Vortheile, welche die älteren Rennarbeiten hinsichtlich der Darstellung eines vorzüglichen Eisens geboten hatten, und der Gedanke, dass es vernünftiger sei, das im Erze im oxydirten Zustande vorhandene Eisen einfach zu reduciren, als erst Kohlenstoff, Silicium u. s. w. in dasselbe zu führen und diese Stoffe dann durch einen zweiten Process zu entfernen, gaben Veranlassung zu mancherlei neueren Methoden, die zwar zum Theil mit grossem Geräusch in die Welt gesetzt wurden, von denen sich aber keine einzige eine allgemeinere, nur wenige eine locale Einführung erworben haben, deshalb, wie man sehen wird, weil sie keineswegs die Mängel der älteren Methoden vermeiden.

#### 1. Clay's Methode.

Die folgende Beschreibung verdankt der Verfasser seinem Freunde Mr. Denham Smith, welcher selbst bei Ausführung der mitgetheilten Versuche im Grossen thätig war. Obschon diese Versuche nicht zu glücklichen Resultaten führten, so sind sie doch der Mittheilung um so mehr werth, als bei Operationen, wie die hüttenmännischen es sind, selten sofort günstige Erfolge erzielt werden.

Die Möglichkeit, rohen Eisenschwamm, welcher durch Erhitzung von reichem Rotheisenstein in gepulverter Holzkohle erhalten war, zu schweissen, war der Gegenstand von Patenten, welche dem William

eale Clay 1837 und 1840 <sup>1)</sup> ertheilt worden waren, und in welchen als seine Erfindung beanspruchte, direct aus dem Erze ohne die mittelnde Hülfe des Hohofens Schmiedeeisen darzustellen. Der Process selbst war sehr einfach. Die besseren Arten rothen Glaskopfs wurden zerkleinert zu Stücken, welche nicht über die Grösse einer Wallnuss hatten, und diese mit einem Fünftel ihres Gewichts an Holzkohle, Koks, Feinkohlenklein oder anderen kohligen Substanzen gemischt, zur Rothschmelze in einer thönernen Retorte oder einem anderen passenden Gefässe erhitzt, bis das Erz in den metallischen Zustand übergeführt war. Nach vollendeter Reduction wurde das schwammartige Eisen (Eisenschwamm, *spongy-iron*) direct zum Puddelofen genommen, entweder ohne Zusatz oder mit Zusatz von etwa 5 Procent Koks, wurde dort zu Luppen gerollt und unter dem Hammer zu Kolben <sup>2)</sup> ausgereckt, welche nachher ausgewalzt und in Handeisen auf gewöhnliche Weise umgeformt wurden.

Diese Idee, Schmiedeeisen direct aus dem Erze herzustellen, wurde zuerst in einem kleinen Werke bei Glasgow, später zu Liverpool auf grossen Maassstabe verwirklicht, bewies sich aber ökonomisch als unzweckmässig. Es wurde zwar Eisen dargestellt und zuweilen selbst solches von ausgezeichnetster Qualität und von grosser Zähigkeit und besonders zur Seilfabrikation wohl geeignetes, aber es war nicht gleichmässig und oft rothbrüchig, so dass die Schmiede es nicht verarbeiten konnten. Die Hauptquelle des Misslingens lag indessen in der Länge der Zeit, welche zur Reduction des Erzes nothwendig war, und dem daraus entstehenden Aufwande an Brennmaterial und Arbeit bei diesem Theil des Processes, wozu dann die Kosten der Anlage und der Reparaturen der grossen Zahl von Retorten oder Reductionsofen kamen, welche nöthig waren, um selbst nur die Puddelöfen eines kleinen Werkes zu versorgen.

Man versuchte dann die Reduction des Erzes direct im Puddelofen vorzunehmen; aber hier trat wieder als Hinderniss der Aufwand an Zeit, Brennmaterial und Arbeitskraft auf und zugleich der Verlust an Eisen.

Form von Schlacke im Vergleich mit dem Ausbringen, so dass man schnell hiervon zurückkam und den Process in der Weise modificirte, dass man Roheisen im Puddelofen zusammen mit einer Mischung von Rotheisenstein und Kohle anwendete. Diese letzte Methode wurde auf einigen Hütten von Nord-England, besonders in der zu Workington, welche allein für diesen Zweck eingerichtet wurde, eingeführt. Nach mehreren vorgängigen Versuchen fand man, dass eine Mischung am besten für eine solche Arbeit sei, welche aus getrocknetem und soweit gemahnem Rotheisenstein bestand, dass die Stücke durch ein Sieb von  $\frac{1}{8}$  Zoll Lochweite gingen, und etwa einem Drittel seines Gewichts an Feinkohlenklein, welches in einer Lösung von Soda oder in Soole gewaschen

<sup>1)</sup> Die beiden Patente von Clay sind: A. D. 1837, Dec. 19, Nr. 7518 und A. D. 1840, March 31, Nr. 8459. — <sup>2)</sup> Blooms.

war, wobei nur das, was schwamm, gebraucht wurde. Ausserdem wurden zu der Mischung von Rotheisenstein und Kohlenklein auf jeden Centner Erz gewöhnlich 4 Pfund feuerfester Thon,  $\frac{1}{4}$  Pfund calcinirte Soda und  $\frac{3}{8}$  Pfund Salz gegeben, ein Zusatz, der nach den gesammelten Erfahrungen eine doppelte gute Wirkung zu haben schien, indem er die Schlacke flüssiger machte und die Luppen sich weicher und glatter walzen liessen, als wenn man die genannten Flussmittel fortliess.

Die für 1 Centner Rotheisenstein nöthige Mischung wurde in einem Haufen auf die Sohle des Puddelofens geschüttet; nach einer etwa 20 Minuten langen Erhitzung derselben bei geschlossenem Register <sup>1)</sup> stellte man die 4 Centner Roheisen rund um den Haufen auf. Das Roheisen unterstützte beim Niederschmelzen die Reduction. War es niedergeschmolzen, so arbeitete der Puddler seine Charge in gewöhnlicher Weise. Kurz vor dem Luppenmachen <sup>2)</sup> erschien es vortheilhaft, auf die aufkochende Masse, welche schon fertiges Schmiedeeisen zeigte,  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{3}{4}$  Pfund Salpeter zu werfen, welcher hauptsächlich in Folge der plötzlichen Hitzesteigerung den Puddler befähigte, seine Charge schneller in Luppen zu formen, und zugleich auch die Schlacke flüssiger machte, was wieder ein günstigeres Zängen und Walzen zur Folge hatte. Im Uebrigen wurden die Rohstäbe zerschnitten, packetirt und zu Handelseisen auf übliche Weise ausgewalzt. Als Rotheisenstein wurde der von Ulverstone und der Umgegend von Workington <sup>3)</sup> angewendet, als Roheisen dagegen grösstentheils schottisches, zugleich aber auch eine geringe Menge aus Rotheisenstein erblasenes und weisses bei Zusatz von Schlacken erzeugtes.

Das erzeugte Stabeisen war ziemlich gleichmässig und von schöner Qualität und erlangte in Liverpool und Carlisle ungefähr dieselben Preise wie die besseren Marken des welschen Stabeisens. Es wurden über 20,000 Centner auf diese Weise zu Workington gemacht, aber mit bedeutenden Verlusten. Es ist schwierig zu ermitteln, wie viel oder ob überhaupt etwas davon auf die Arbeitsmethode zu schieben ist, da das Werk nur 9 Monate in Betrieb war und alle die Zufälle und kostspieligen Auslagen, die beim Beginn und Schluss eines jeden grösseren Werkes unvermeidlich sind, ferner die Kosten der vorläufigen Versuche, der durch eine Arbeitseinstellung der Puddler verursachte Schaden und die hohen Zinsen schlecht contrahirter Schulden alle in diesem Verlust inbegriffen waren; dazu kam noch, dass die Kohle in der Nachbarschaft von Workington nicht flammend genug für die Schweissarbeit war, so dass der Abgang in den Schweissöfen, in welchen die Rohstäbe erhitzt wurden, um sie in Handelseisen auszuwalzen, weit das gewöhnliche Mittel überstieg. Es ist richtig, dass dieser Abgang noch vor Einstellung des Betriebs sehr vermindert wurde, indem man einen Strahl Theer in den

<sup>1)</sup> Die Zugregulirungsklappe an der Esse, the damper. — <sup>2)</sup> Wir müssen zur Erläuterung dieser Vorgänge beim Puddeln auf den Abschnitt über das Puddeln vorläufig verweisen. — <sup>3)</sup> Vergl. S. 281.

Schweissofen leitete, während die Packete der Rohstäbe für die Walzarbeit erhitzt wurden; aber macht man auch die günstigsten Annahmen für diese und andere, offenbar zu umgehende Verluste, welche bei ununterbrochener Arbeit nicht zu entstehen brauchen, so ist es doch sehr wahrscheinlich, dass dieselben Ursachen, welche gegen den Erfolg des Processes, Eisen direct aus dem Erz allein zu erhalten, wirkten, auch diese veränderte Methode als die Gegenseite eines ökonomischen Betriebs hätten erscheinen lassen, da Zeit, Arbeitskraft und Brennmaterialaufwand, welche erforderlich waren, um 1 Centner Rohschienen auf diese Weise zu machen, unbestreitbar grösser sind, als wenn Roheisen allein im Puddelofen verarbeitet wird und zwar in einem solchen Maasse, dass die Ersparniss an Roheisen mehr als aufgewogen wird. Zu Workington konnte man in 24 Stunden, selbst als das Werk in gutem Gange war, selten mehr als 10 Chargen mit Erz und Eisen in einem Ofen machen, während der Aufwand an Löhnen, Brennmaterial und sonstigen Materialien derselbe war, als wenn man eine weit grössere Zahl Chargen ausgeführt hätte, so dass es sehr zweifelhaft bleibt, ob allein schon diese Mehrausgaben durch den geringeren Abgang an Roheisen gedeckt werden konnten. Das günstige Ausbringen ist das beste Resultat, welches die Bücher des Werkes nachweisen; denn während am Anfange des Betriebes 20 Centner Roheisen und 5 Centner Rotheisenstein nur zwischen 16 und 17 Centner Rohstäbe lieferten, so gab am Schluss dasselbe Quantum Material 20 Ctr. Rohstäbe und einige der besten Puddler brachten sogar mehr aus als das eingesetzte Roheisen betrug <sup>1)</sup>.

Der beste Beweis, dass der Process als Ganzes genommen nicht lebensfähig war, liegt darin, dass obschon er auch in anderen Werken ausser Workington versucht worden und obschon das Patent längst erloschen ist, er doch überall, wo er eingeführt war, aufgegeben und von Neuem nirgends wieder angewandt worden ist.

Das Einzige, was noch an diese Methode erinnert, ist das Aussetzen der Puddelofenränder mit Rotheisenstein, was in England und Schottland ganz allgemein ist und auch in Westphalen zuweilen geschieht. Der Unterschied dieser in der Wirkung vollkommen dem beschriebenen Betriebe gleichen, in dem Zwecke aber ganz davon verschiedenen Arbeit wird erst vollständig deutlich gemacht werden können, wenn die Puddelarbeit selbst beschrieben sein wird.

**Ausbringen und Productionskosten.** Das Werk zu Workington war vom 4. October 1845 bis zum 15. Juli 1846, also etwas über 40 Wochen in Betrieb. Es wurden in dieser Zeit 1019 tons, 8 cwts, 1 qr. oder 20,714 Ctr. 46 Pfd. fertiges Stabeisen dargestellt.

---

<sup>1)</sup> Dies ist wohl denkbar, gesetzt 20 Ctr. Roheisen mit 10 Proc. Abgang geben 18 Ctr. Rohstäbe und 5 Ctr. Rotheisenstein von 60 Proc. Eisengehalt 3 Ctr. Eisen, so sind dies schon 21 Ctr. Ausbringen.

Die dazu aufgewendeten Materialien betrugen:

	Tons.	cwts.	qrs.	lbs.
Roheisen und Gussabfälle . . . . .	1175	16	2	—
Verbranntes Eisen und alte Retorten . . . . .	31	—	—	—
Rotheisenstein als Zuschlag . . . . .	252	13	2	—
Rotheisenstein zur Ausbesserung der Oefen . . . . .	381	—	—	—
Stück- und Kleinkohle . . . . .	3673	—	—	—
Stabeisenabfälle, einschliesslich der Stabenden . . . . .	236	17	—	17

Das Ausbringen betrug 1276 tons 14 cwts. 3 qrs. 23 lbs. oder 25,943 Ctr. 53 Pfd. an Rohstäben aus gepuddeltem Eisen und geschweis-ten Abfällen, während im Durchschnitt  $1\frac{1}{4}$  Ctr. Rohstäbe zur Darstellung von 1 Ctr. Handelseisen gehörten. Die Bruttokosten einschliesslich aller Verluste betrugen 12 Pf. St. 5 Sh. 3 P. per ton oder 4 Thlr. 7 Sgr. pro Centner fertigen Eisens, während die Nettokosten nach Abzug der schlech-ten Zinsen u. s. w. 11 Pf. St. 1 Sh. 6 P. per ton oder 3 Thlr. 19 Sgr. pro Centner fertigen Eisens ausmachten, dessen Verkaufspreis nur 9 Pf. St. 1 Sh. 10 P. per ton oder 2 Thlr. 29 Sgr. pro Centner betrug.

Hieraus ergibt sich, dass für 1 ton fertigen Handelseisens folgende Materialien und Kosten nöthig waren.

Tons.	cwts.	qrs.	lbs.		Pf. St.	Sh.	P.		Pf. St.	Sh.	P.		
1	3	2	20	Roheisen	zu	3	15	4	per ton	=	4	9	2
—	3	3	6	Abfalleisen	„	4	8	—	„	=	—	16	8¾
—	12	1	20	Rotheisenstein	„	—	16	3	„	=	—	10	1¼
3	10	—	—	Kohle	„	—	7	10½	„	=	1	7	6¾
Kosten der Materialien . . . . .										7	3	6¾	
Löhne . . . . .										per ton	1	17	—
Grundzins während der wirklichen Arbeitszeit . . . . .										„	—	7	1½
Gehälter . . . . .										„	—	3	4½
Patentrecht . . . . .										„	—	2	5¾
Beständige und zufällige Ausgaben . . . . .										„	1	7	11½
Nettokosten per ton Handelseisen auf dem Markte . . . . .										11	1	6	
										oder 3 Thlr. 19 Sgr. pro Centner			

Eine Schätzung der Selbstkosten, welche mit demselben Process auf einem Werke in Lancashire erzielt wurden, wo nur einige wenige Oefen zu diesem Zwecke in Betrieb kamen, ergab nach Angaben des Werk-meisters und mit Zugrundelegung der oben genannten Materialkosten folgendes Resultat:

Tons.	cwts.	qrs.	lbs.		Pf.	St.	Sh.	P.		Pf.	St.	Sh.	P.
1	5	1	—	Roheisen	zu	3	15	4	per ton	4	15	1 1/2	
—	7	2	5	Rotheisenstein	"	—	16	3	"	—	6	1 1/2	
—	1	2	—	Koks	"	1	5	—	"	—	1	10 1/2	
2	14	2	—	Kohle	"	—	7	10 1/2	"	1	1	6 1/4	
Materialienkosten . . . . .										6	4	7 3/4	
Löhne . . . . .										1	7	3	
Patentrecht . . . . .										—	3	—	
Grundzins, Gehälter, beständige u. zufällige Ausgaben . . . . .										—	18	4 1/4	
Kosten für 1 Ton fertigen Stabeisens . . . . .										8	13	3	
Fracht und Spesen . . . . .										—	6	—	
Nettokosten per Ton fertigen Stabeisens auf dem Markte . . . . .										8	19	3	
d. h. 2 Thlr. 28 Sgr. pro Centner,													

das würde also noch 1 Sgr. unter dem Verkaufspreise sein.

## 2. Renton's Methode.

Auf eine zweite Methode der directen Darstellung von Schmiedeeisen aus Erz wurde im Jahre 1851 in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika an Mr. James Renton ein Patent ertheilt. Sie ist von Professor Wilson in einem Bericht über die Industrie-Ausstellung zu New-York an die britische Regierung beschrieben worden<sup>1)</sup>. Sie war zu Cincinnati in Ohio und zu Newark in New-Jersey im Grossen zur Anwendung gebracht worden; jene Werke hatte Professor Wilson besucht und fand auf dem ersten die Ofen im Bau, auf dem letzteren den Process aber schon in vollem Gange. Der angewendete Apparat glich in seiner allgemeinen Form einem gewöhnlichen Puddelofen, der am Ende eine Kammer aus feuerfesten Steinen von 10 Fuss Höhe (3 Meter), 3 Fuss Breite (1,8 Meter) und 7 Zoll (0,17 Meter) Weite hatte. Diese Kammer, welche thatsächlich eine grosse verticale Muffel oder Retorte darstellte, war äusserlich ganz von dem Fuchs oder den Feuerzügen des Ofens umgeben. Sie wurde mit 12 Ctr. einer sorgfältig hergestellten Mischung von 20 bis 25 Proc. Erz und 75 bis 80 Proc. Kohle, beide in feinen Stücken, gefüllt und hinreichend erhitzt, um die Reduction des Erzes zu bewirken. Das reducirte Erz wurde dann aus dem Boden der Kammer in den Ofenraum gezogen, dort einer Schweisshitze ausgesetzt und zu Luppen geballt, welche auf gewöhnliche Weise gehämmert und weiter verarbeitet wurden. Als Wilson das Werk besuchte, wurden Rotheisensteine mit 35 Proc. Eisen angewendet und die Luppen wogen 73 Pfd., d. h. ungefähr so viel, wie gewöhnliche gepuddelte Luppen.

<sup>1)</sup> New-York Industrial Exhibition. Special Report of Professor Wilson. Presented to the House of Commons in pursuance of their Address of February 18th, 1854.



Indessen wurde angegeben, dass das Mittel des Eisengehaltes sich auf 45 Proc. stellte und das Gewicht der Luppen auf 90 Pfd. Die Kosten einer ton <sup>1)</sup> Luppen wurde wie folgt angegeben :

	D. C.
2½ tons Erz à 4 Dollar . . . . .	10 00
1½ tons Heizkohle . . . . .	6 88
Reductions-kohle (zur Kammer) . . . . .	1 25
Dampfkesselkohle . . . . .	2 00
Schweissen und Arbeit . . . . .	5 00
Hämmern (Zängen ?) 1,5 Dollar Arbeitslohn 3 Dollar	4 50

---

29 63

oder 1 Thlr. 23 Sgr. pro Zoll-Centner.

1 Dollar = 100 Cents = 40 Sgr.

Wilson bemerkt hierzu: „Ohne die angegebenen Ziffern kritisiren zu wollen, da sie vielleicht mit Rücksicht auf die allergünstigsten Fabricationsbedingungen gegeben wurden und natürlich sehr nach den verschiedenen Verhältnissen wechseln werden, kann man doch zugeben, dass Mr. Renton viel darin geleistet hat, einen Process in die Praxis einzuführen, welcher wirklich Schmiedeeisen direct aus dem Erze herzustellen gestattet. Es ist zwar wahr, dass die Operation in einem verhältnismässig kleinen Massstabe ausgeführt wurde und die erzeugten Mengen keine grossen waren, aber wenn das Princip richtig ist, sowohl hinsichtlich der Production als der Kosten, so könnte man wahrscheinlich den Fassungsraum der Oefen vergrössern und auf alle Fälle ihre Zahl beliebig vermehren. Das Haupthinderniss schien mir in der Schwierigkeit zu liegen, das Eisen zu Luppen zu ballen, ohne etwas unvollständig zersetztes Erz mit hineinzubringen, welches noch besondere Arbeit unter dem Hammer nöthig machte.“

Wilson erwähnt auch noch eine andere Hütte von einiger Grösse, welche damals zu Motthaven bei New-York errichtet wurde, um ein Patent Harvey's zur Ausführung zu bringen, welches gleichfalls den Re-

---

<sup>1)</sup> Nach Wilson (S. 44) ist 1 ton Eisen zwar im Allgemeinen stets die grosse Tonne (gross ton) von 2240 lbs. oder 20,32 Zoll-Centner, aber Luppen und Rohstäbe werden nach dem Ankonny ge- und verkauft, d. h. nach der grössten Tonne (double gross ton) von 2464 lbs. oder 22,35 Zoll-Centner und Nägel nach der Nettotonne (net ton) von 2000 lbs. oder 18,14 Zoll-Centner. — Es kann hierbei schon nicht unerwähnt bleiben, dass eine ähnliche Confusion hinsichtlich der Gewichte in England herrscht. Die ton soll eigentlich 20 cwts. zu 112 lbs., d. h. 20,32 Zoll-Centner haben, aber auf den Werken, namentlich in Süd-Wales, unterscheidet man zwischen der ton fertigen Products und der Materialien-ton, so dass häufig die ton der Materialien um so viel grösser als die ton der Producten ist, als der Abgang an Eisen bei der Verarbeitung beträgt, so dass z. B. 1 ton Roheisen (pig) auch 1 ton Feineisen (refined metal) liefert u. s. f., und daher rührt es, dass die tons der verschiedenen Werke ganz verschiedene sind und selbst die Einsicht in die Bücher dem Uneingeweihten ganz falsche Resultate gewährt.

actionsprocess mit ganz ähnlichen Principien wie Renton umfasste. Es sollte Magneteisen mit Holzkohle gemischt, beides in Form von grobem Pulver, auf geneigte Platten oder eine geneigte Bahn von Steatit einer Kammer, die mit einem Schweissofen in Verbindung steht, aufgegeben werden. Ein Feuer an der Basis der Kammer erhitzt die Mischung hinlänglich zum Glühen und die Flamme, welche über die Oberfläche der Platten spielt, unterstützt die Reduction des Erzes. Ist diese beendet, so kommt das Product in den Schweissheerd, wo es in gewöhnlicher Weise zu Luppen geballt wird. Es waren vier Oefen im Bau, in denen jeder täglich etwa 100 Centner produciren sollte.

Cooper und Hewitt zu New-York benachrichtigten indessen bereits im Juli 1855 den Verfasser, dass Renton's Methode sich nicht behauptet habe und zugleich in Amerika aufgegeben worden sei.

Auch zu Vilette bei Paris sind in den Jahren 1856 und 1857 Versuche mit der Renton'schen Methode unter Paillette's Leitung angestellt worden<sup>1)</sup>, deren Resultate nicht ganz ungünstig waren. Petitgand und Ronna hielten die damals von Paillette gehegten Erwartungen an. Nach ihm erforderte die Anwendung dieser Methode keine grossen Veränderungen in den bestehenden Gewohnheiten des Puddelbetriebes; mit gewissen Abänderungen der bestimmten Erzen erlaubte sie die zur Speisung zweier Oefen nöthigen Materialien zu produciren und ausserdem noch mit der abgehenden Hitze Dampf zu erzeugen. Was die ökonomischen Resultate anbelangt, so waren sie bei Erzen von hohem Eisengehalt und besonders wenn man Kohle in der Nähe hatte, unter vielen Umständen bedeutende Vortheile gegen die Preise des gepuddelten Stabeisens, worauf man doch zurückgehen muss, da die übrigen Kosten allen auf Steinkohlenbetrieb gegründeten Werken gleichmässig zur Last fallen; Vortheile, welche sich noch vermehren könnten durch günstige Wahl des Ortes und Vervollkommenung der Apparate.

Die gerösteten und zweckmässig zerkleinerten Erze kamen in die Form, welche etwas pyramidal, mit der grösseren Fläche nach unten, geformt war und aus einem oder aus zwei Stücken bestand, in Mengen von bis 20 Kilogramm, d. h. 30 bis 40 Pfund, gemischt mit gestossener Holzkohle und Sägespänen, welche Sinterung verhüten sollten. Hier weilten sie 4 bis 5 Stunden, kamen dann in den Puddelofen, dessen Construction sich nach der Art der Erze richtete. Man hatte je nach der Beschicklichkeit des Puddlers ein Ausbringen von 30 bis selbst 50 Proc., welches etwa  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{3}$  unter dem der catalonischen Feuer zurückblieb. Es Ausbringen hob sich, wenn man zuvor eine bestimmte Menge Rohen in dem Ofen puddelte und dann die reducirten Erze zur rechten Zeit hinabliess.

<sup>1)</sup> Percy-Petitgand et Ronna, II, S. 528.

## 3. Chenot's Methode.

Auf der ersten Weltausstellung zu London im Jahre 1851 waren sogenannte Metallschwämme (*éponges métalliques*) mit Proben des daraus ohne Schmelzung des Erzes hergestellten Eisens und Stahls zu sehen<sup>1)</sup>. Diese Schwämme bestanden aus metallischem Eisen, welches durch directe Reduction von Brauneisenstein mittelst Glühens (Cementation) in Holzkohle erhalten war. Es waren Klumpen, welche unter dem Polirstahl metallischen Glanz und die Farbe des Eisens annahmen. Ein französischer Metallurge drückte dem Verfasser damals seine Ueberzeugung von dem Werthe des Chenot'schen Processes, namentlich mit Rücksicht auf die Gussstahlfabrikation aus, indem er zu hoffen wagte, dass dadurch Gussstahl um 40 Proc. unter den Selbstkosten, die damals in Sheffield aufkamen, herzustellen sei. Chenot erschien auch auf der Weltausstellung zu Paris im Jahre 1855 und eine der *Grandes Médailles d'Or* wurde ihm für seine Erfindung zuertheilt, von der Le Play sagte, sie sei „die grösste metallurgische Entdeckung des Zeitalters.“ Mit dieser Preisvertheilung sind Umstände verknüpft, welche eine scharfe Kritik zu erliden gehabt haben, sowohl im In- wie im Auslande und welche die Mittheilung verdienen, obwohl sie denen, die darein verwickelt sind, gerade nicht zur besonderen Ehre gereichen. Das Folgende ist ein Auszug aus dem amtlichen Berichte von Warrington Smyth an das britische Handelsministerium über die Bergwerks- und Hüttenproducte der genannten Ausstellung<sup>2)</sup>: „Eine goldene Medaille ward Adrien Chenot zu Clichy ertheilt für seine interessante Sammlung neuer und in Rücksicht auf die Praxis wichtiger Thatfachen, namentlich die verständigen und ökonomischen Prozesse zur Reduction des Eisens aus seinen Erzen, und insbesondere die directe Darstellung verschiedener Arten Stahl. Dieser Preis ward zuerkannt, nachdem die preussischen, österreichischen und englischen Preisrichter Paris verlassen hatten und der Rest der Jury überredet worden war, dass Chenot nun seinen Process zu dem Stadium praktischen Werthes durchgeführt habe. Der verstorbene Chenot, dessen vorzeitiger Tod die Folge eines Sturzes aus dem Fenster nach dem Schlusse der Ausstellung war, hatte sich viele Jahre hindurch diesem speciellen Zweige der Metallurgie gewidmet und war nun gerade da angekommen, wo er seine Pläne im Grossen in Erfüllung gehen zu sehen hoffen konnte . . . Chenot veranschlagte, dass die Production einer guten Qualität Stahl einschliesslich eines reichlichen Ueberschusses als Reingewinn nur 40 Pf. St. per ton oder etwa 13<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Thlr. pro Centner kosten würde . . . Vorkehrungen zur Ausübung des Processes in grossem Masstabe sollten in Frankreich und England gegen Ende des Jahres 1855 getroffen werden.“

<sup>1)</sup> Official Catalogue, France, Nr. 119. — <sup>2)</sup> London 1857, p. 36.

Professor Tunner zu Leoben, einer der österreichischen Preisrichter, hat gegen diese Preiszuerkennung energischen Protest erhoben und diesem stimmte sein College Rittinger öffentlich bei <sup>1)</sup>.

Tunner führt an, dass zweimal die ganze Jury den Vorschlag, Chenot's Erfindung den ersten Preis der französischen Ausstellung zuzuerkennen ablehnte, und dennoch zum dritten Male ein reiner Ueberrest des Preisgerichts diese beiden vorgängigen Urtheile des Plenums umstiess. Vielleicht auf Grund des Sprichworts: Ende gut, Alles gut <sup>2)</sup>!

Es gingen merkwürdige Gerüchte um in Beziehung auf den muthmaasslichen Anstifter dieser hartnäckigen Anstrengungen, Chenot zu ehren, die in Verbindung treten mit einem Versuch, den Process in Russland einzuführen; Gerüchte, welche, wenn sie wahr wären, der Vermuthung Raum geben, dass Eifer für die Wohlfahrt jenes Landes nicht die einzigen Beweggründe waren. Man mag diese Anführungen für überflüssig erachten, und doch wie nothwendig ist es, dass wenn metallurgische Prozesse mit hochtrabenden Redensarten gepriesen und als ausserordentlich rentable Unternehmungen für Capitalisten, gerade von Leuten empfohlen werden, welche eine hervorragende Stelle in der bürgerlichen Gesellschaft einnehmen, — dass dann nichts vorliege, was auch nur den Verdacht einer nicht uninteressirten Handlungsweise hervorrufe!

Auf der Londoner Weltausstellung von 1862 fanden sich zwar auch noch einige Proben und ein schlechtes Modell zur Illustration der Chenot'schen Methode, welche eher ein Fehlschlagen als einen Erfolg andeuteten und die in der That kaum einige Aufmerksamkeit verdienten; damals wurde kein Versuch mehr gemacht, das Experiment von 1855 mit der Jury zu wiederholen.

In England wurden vier Patente <sup>3)</sup> im Jahre 1856 auf diesen Process ertheilt, die übrigens zum Theil in so schlechtem Englisch geschrieben waren, dass sie kaum verständlich sind <sup>4)</sup>.

Chenot hat einen warmen und ausführlichen Biographen in Ed.

<sup>1)</sup> Oesterreich. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen. 1856. Nr. 52, p. 415. —

<sup>2)</sup> The third time pays for all. — <sup>3)</sup> Sie sind alle von demselben Datum. A. D. 1856. Nr. 1587. „A Method of Extracting, Eliminating, Extraneous Substances from Steel Sponges“ (sic). Nr. 1588: „Improvements in Sorting Ores, or Separating Metals from each other, and from certain Combinations with other Substances.“ — Nr. 1589: „Improvements in Machinery for Compressing Metallic Sponges and other Substances.“ — Nr. 1590: „Improvements in Apparatus for the Reduction of Metallic Oxyds“ (sic). — <sup>4)</sup> Als Beispiel hierfür diene folgende Stelle aus dem Patent Nr. 1590, p. 2: „The consequence of this principle is the possibility of immediate calefaction, either by injection of flames into the bulk to be reduced, or sometimes by burning in the bulk the fuel mixed and blended with the oxyd, to reduce which latter case is that which generally takes place, save the possibility of withdrawing the charges, except also the mobility of the apparatus in the upper range of the blast furnace, and other furnaces used for the treatment of lead, tin etc.“

Grateau gefunden, welcher einen langen Aufsatz über die Darstellung von Gussstahl nach Chenot's Methode geschrieben hat <sup>1)</sup>).

Wir ersehen daraus, dass Adrien Chenot 1822 die *école des mines* zu Paris verliess und 1823 die ersten Versuche nach seinem System machte, wozu er die Idee bereits während seines Studiums gefasst hatte. 1831 errichtete er einen Ofen in grossem Maassstabe für die Darstellung von Eisen direct aus Erzen. Zwischen dieser Zeit und 1834 machte er zahllose Versuche jeder Art. 1846 finden wir Chenot zu Clichy-la-Garenne und „von da an betrat er den Pfad, welcher ihn zum Erfolge führte.“ Nach neuen Versuchen, die Chenot zu Clichy und in Ariège von 1852 bis zu seinem 1855 erfolgenden Tode ausführte, erhielt er eine Reihe von Patenten, welche, wie der Biograph sagt, zu der Einbürgerung dieser Methode als einem regelmässigen Fabrikationszweig für Stahl führte. Hier soll nur die Methode der Darstellung von Eisen direct aus dem Erze beschrieben werden, weil die nachfolgende Kohlung dieses Eisens zu Stahl nicht mehr als directe Methode bezeichnet werden kann.

Nach Grateau sind folgende Werke zur Ausführung des Chenot'schen Processes errichtet worden: Zu Baracaldo, bei Bilbao, in Spanien, 1852; zu Clichy-la-Garenne, bei Paris, 1855; zu Couillet, bei Charleroi in Belgien, 1856, zu Pontcharra (Isère) 1856, und zu Hautmont (Nord), in Frankreich, 1857.

Damals stand die Errichtung von russischen Werken gleichfalls in Aussicht. Die Beschreibung ist nach Grateau dem zu Hautmont geführten Betriebe entnommen.

Vorausgesetzt, das Erz ist genügend rein, sei es in Folge seines natürlichen Vorkommens, sei es durch Aufbereitung, so wird es, falls es massig vorkommt, in Stücke von etwa 30 Cubikcentimeter zerbrochen, falls es pulverförmig vorkommt, wie z. B. bei oolithischen Erzen, durch Compression, zum Theil unter Zufügung von reducirenden Substanzen, z. B. 3 Proc. Harz verdichtet; nach solcher Vorbereitung wird es mit mehr Holzkohle gemischt, als zur Reduction des gesammten Eisenoxydes gehört. So wird für die Praxis ein Erz von 55 Proc. Eisen mit  $1\frac{1}{4}$  bis  $1\frac{1}{2}$  seines Volumens an Holzkohle, d. h. 190 Gewichtstheile Holzkohle auf 1000 Theile Erz vermengt. Hiermit wird der Reductionsofen beschickt.

Dieser Ofen besteht aus einem gemauerten kubischen Fusse, darauf erhebt sich ein abgestumpfter Kegel von elliptischem Querschnitt. Zwei Gänge oder Gallerien durchschneiden den Fuss unter rechten Winkeln, so dass vier Pfeiler entstehen, welche die Ecken einnehmen. Hierauf ruhen Gewölbe, welche die Feuerungsroste tragen. Innerhalb sind zwei rechteckige verticale Kammern oder Retorten angebracht, 2 Meter lang, 0,50 Meter breit und 8,50 Meter hoch. Unter der Hüttensohle befindet sich gerade darunter ein Schacht, welcher den Entleerungsapparat aufnimmt.

<sup>1)</sup> Revue Universelle. Paris et Liège. 4. Livraison. 1859. pp. 1 — 62.

Die Gesamthöhe des Ofens von der Hüttensohle ist 13 Meter, von dem Boden des Schachtes 14,20 Meter. Der untere Theil der Retorten erweitert sich etwas nach unten, um das Herausfallen des reducirten Gutes zu erleichtern<sup>1)</sup>. Um jede Retorte zieht sich eine Reihe verticaler Züge, welche unten mit den Rosten communiciren und oben mit einem weiten Canal in die Luft münden. Die ganze Construction ist fest mit Schmiedeisen verankert. Die Ziegeln, welche die Retorten bilden, sind nach oben mit einer Leiste (Feder), nach unten mit einer Nuthe versehen, um seitliche Verschiebungen zu verhindern.

Würde das reducirte Eisen noch heiss oder nur warm mit der Luft in Berührung kommen, so würde es verbrennen, d. h. wieder oxydirt werden. Um dies zu verhüten, ist am Boden der Retorten ein rechteckiger Behälter aus Blech von 0,002 Meter Dicke und 4,50 Meter Länge angebracht, der zur Abkühlung dient und daher *refroidisseur* (*cooler*) genannt wird. Unter demselben befindet sich ein zweiter Behälter aus Gusseisen, der an einer Seite mit Löchern versehen ist, um die Stäbe eines Rostes durchzulassen, und an der anderen Seite einen Vorsprung oder eine Vertiefung hat, um den Enden der Roststäbe als Unterlage zu dienen.

Es sind 50 solcher Roststäbe angebracht, von je 0,018 Meter im Durchmesser und 0,020 Meter Zwischenraum. Der Kühler kann, wenn das nöthig ist, von einem Mantel umgeben werden, innerhalb dessen ein Strom kalten Wassers circulirt, um die Abkühlung des reducirten Eisens zu befördern und die Durchbringung einer grösseren Zahl von Chargen in derselben Zeit zu gestatten. Unterhalb des Kühlers und im Niveau der Hüttensohle läuft auf Schienen ein Wagen, dessen Boden beweglich ist und sich vermittelst eines horizontalen an einer verticalen Axe beweglichen Hebels heben und senken lässt. Soll der Ofen entleert werden, so wird der bewegliche Boden des Wagens bis zu den Roststäben gehoben und von letzteren einer nach dem anderen herausgezogen. Dann wird der Boden des Wagens wieder zu seiner ursprünglichen Stellung gesenkt und zugleich mit ihm fällt das reducirte Eisen aus dem Ofen und fällt in den Wagen.

Die Gesamtkosten eines solchen Ofens einschliesslich Ziegeln, Eisenwerk, Arbeitslohn u. s. w. werden auf 11,500 Francs oder 3066 Thaler veranschlagt. Die folgenden Details beziehen sich auf die mit nur einer Retorte versehenen Oefen zu Hautmont, von 1,50 Meter lichter Länge und 0,50 Meter Breite. Die Arbeitslöhne für die zwölfstündige Schicht sind:

für einen	Feuermann, der zwei Oefen bedient . . . . .	3	Fr. = 24 Sgr.
"	" Aufgeber und Auszieher . . . . .	2	" = 16 "
"	" Arbeiter, der das Erz anfährt und zerkleinert . . . . .	2	" = 16 "
"	" Knaben, der die Beschickung siebt . . . . .	1½	" = 12 "
Zusammen . . . . .		8½	Fr. = 2 Thlr. 8 Sgr.

<sup>1)</sup> Man sieht, das Ganze hat einige Aehnlichkeit mit den im ersten Bande abgebildeten und beschriebenen Appolt'schen Koksöfen.

Das tägliche Durchsatzquantum eines Ofens mit einer Retorte beträgt 1500 Kilogrm. oder 30 Ctr. gerösteten Erzes und 500 Kilogrm. oder 10 Ctr. Holzkohle. Die Reduction ist nach 3 Tagen vollendet, worauf die vorhergehende Charge aus dem Kühler herausgezogen wird und der neu gebildete Eisenschwamm hineinfällt, um dort abermals drei Tage zu verweilen, so dass die ganze Operation, Reduction und Kühlung sechs Tage dauert. Das Ausbringen beträgt 1100 Kilogrm. oder 22 Ctr. nach Abzug von 100 Kilogrm. oder 2 Ctr. Holzkohle, welche beigemischt sind. Zugleich werden hierzu 1300 Kilogrm. oder 26 Ctr. Kohle als Brennmaterial verbraucht.

Das verwendete Erz stammte von Sommorostro in der Provinz Biskaya in Spanien; es bestand aus einer Mischung von Eisenoxyd und kohlen-saurem Eisenoxydul mit 55 Proc. Eisen. Die Kosten waren auf der Grube 10 Fr. pro Tonne oder 4 Sgr. pro Centner, betrugen aber zu Hautmont 45 Fr. oder 18 Sgr. pro Ctr.

Die Analyse ergab für das Erz von Sommorostro <sup>1)</sup>:

Eisenoxyd . . . . .	78,70
Manganoxyd . . . . .	0,65
Kieselsäure . . . . .	10,01
Thonerde . . . . .	2,36
Kalk . . . . .	0,06
Wasser . . . . .	8,22
	<hr/>
	100,00

Zu Baracaldo wurden nach Grateau täglich zwischen 16,000 und 18,000 Kilogrm. oder 320 bis 360 Ctr. Eisen fabricirt, wovon 10,000 Kilogrm. oder 200 Ctr. aus Eisenschwamm in Frischfeuern erhalten wurden und der Rest durch gemeinschaftliches Verpuddeln von Eisenschwamm und Roheisen. Sandberg giebt an, dass zu Baracaldo 1862 Eisen auf drei Arten gemacht wurde: 1) Durch Chenot's Process mit indirecter Erhitzung, 2) durch Verpuddeln von Holzkohlenroheisen und 3) durch Verpuddeln von Koksroheisen. Die Preise waren pro Ctr. beziehungsweise 6<sup>2</sup>/<sub>3</sub> Thlr., 6 Thlr. und 5<sup>1</sup>/<sub>3</sub> Thlr.

Das Erz, welches zu Chenot's Process in Baracaldo benutzt wurde, und von Campanil bei Bilbao herstammt, ist folgendermaassen zusammengesetzt:

Eisenoxyd . . . . .	80,60
Eisenoxydul . . . . .	5,42
Manganoxyd . . . . .	2,00
Kieselsäure . . . . .	2,00
Thonerde . . . . .	0,40
Kalk . . . . .	Spur
Kohlensäure . . . . .	3,39
Wasser . . . . .	6,30
	<hr/>
	100,11

<sup>1)</sup> Die Analyse entspricht der oben angegebenen Zusammensetzung des Erzes nicht, da sowohl Kohlensäure als Eisenoxydul fehlt, und wenn man annehmen will, dass das Erz im gerösteten Zustande analysirt wäre, dürfte kein Wasser wiesen worden sein (Anm. d. Bearb.).

Bei vollkommener Reduction hat der Eisenschwamm eine lichtgraue Farbe, ist weich und lässt sich leicht mit dem Messer in dünne Spähne schneiden. Er kann mit einem Streichholz angezündet werden, und brennt dann so lange fort, bis er ganz oxydirt ist. Das unvollkommen reducirte Erz hat eine schwarze Farbe und lässt sich weder schneiden noch anzünden.

Im Durchschnitt ist das specifische Gewicht eines gut hergestellten Schwammes nicht über 1,25, schwankt aber natürlich nach der Art des Erzes, der Reductionstemperatur und anderen Umständen. Unter einem Drucke von etwa 3000 Atmosphären wird der Schwamm zu  $\frac{1}{5}$  seiner ursprünglichen Masse reducirt. Während des Zusammenpressens entwickelt sich starke Hitze.

Die Benutzung des Eisenschwammes zur Erzeugung von Stahl wird Gegenstand der Behandlungen in dem Capitel über Stahl sein.

Wie menschlich übrigens Irren ist, beweist Grateau's Urtheil über Chenot's und Bessemer's Process, deren letzteren er als mit Recht gänzlich aufgegeben, deren erstere er als den Anfang einer glänzenden Zukunft hinstellt. Er sagt: „Chenot's Process, die Frucht fünfundzwanzigjähriger beharrlicher Untersuchungen und gegründet auf wahrhaft industrielle Grundlagen, bietet eine glückliche Vereinigung von Wissenschaft und Praxis dar. Er wird eine Errungenschaft der Metallurgie bleiben, deren Gebiet er erweitert hat, während er der Technik eine neue Methode zur Darstellung gewöhnlichen Stahls guter Beschaffenheit, dessen Verwendung alltäglich ausgedehnter wird, geliefert hat.“ Grateau's Prophezeiung hat sich sowohl in einer wie in der anderen Beziehung als irrtümlich herausgestellt. Chenot's Methode ist so gut wie von der Erde verschwunden, Bessemer's Methode breitet sich immer mehr aus.

Bis jetzt ist die Modification der Methode beschrieben worden, welche als diejenige mit äusserlicher oder indirecter Heizung bezeichnet zu werden pflegt, es giebt aber noch eine andere, die man diejenige mit innerer oder directer Heizung nennt<sup>1)</sup>. Nach dieser letzteren wird das Erz durch einen Strom heissen Kohlenoxydgases, nicht durch beigemengte feste Kohle reducirt. Der Ofen besteht im Wesentlichen aus einer rechteckigen verticalen Kammer, mit einem darunterliegenden eisernen Kühler, gerade wie der bereits beschriebene Apparat; im Uebrigen aber zeigen beide bedeutende Abweichungen. Die Kammer ist hier nämlich mit zwei Kohlenoxydgas-Generatoren oder Gasfeuerungen gewöhnlicher Construction verbunden, deren je einer an jeder Langseite steht und mit der Reductionskammer sowohl in der Nähe des Bodens als über dem oberen Theile des Kühlers in Verbindung gesetzt ist. Als Brennmaterial wird

---

<sup>1)</sup> Sowohl Einiges von dem bisher Mitgetheilten, als namentlich das Folgende ist den Mittheilungen Sandberg's zu verdanken, welcher über Chenot's Process an die Eisenhüttenbehörde zu Stockholm im November 1862 Bericht erstattete.



Holzkohle verwendet. In die Generatoren wird Luft von  $\frac{1}{2}$  Zoll Quecksilber Pressung geblasen, und dadurch ein an Kohlenoxydgas reicher Gasstrom erhalten, welcher aufwärts durch die Erzsäule in die Reductionskammer streicht, an deren oberem Ende er mit der charakteristischen blauen Flamme herausbrennt, es sei denn, dass gelegentlich das verdampfte Wasser aus dem Erze eine Stöfung hervorbringt. Man hat mit Erfolg diese abgehende Flamme zur vorläufigen Trocknung des Erzes verwendet. Der Druck des Gases muss so hoch gewählt werden, dass es in geringer Menge aus dem Boden ohne Selbstentzündung auströmt, sich aber leicht durch ein Streichholz anzünden lässt; sonst könnte Luft im Ueberschuss zu dem reducirten Erze treten und es von Neuem oxydiren.

Tourangin hat eine Aenderung dieser directen oder innerlichen Heizmethode vorgeschlagen, welche nach Sandberg an drei Orten, bei Bilbao und an einem Orte in Frankreich ausgeführt worden ist. Der angewendete Ofen ist nur etwa 20 Fuss hoch und man braucht daher keine maschinellen Vorrichtungen, um die Beschickung hinaufzuschaffen. Die Kosten der Production sollen sich nur halb so hoch als bei Chenot's Construction belaufen, obschon das Princip ganz dasselbe ist. Auch hier hat man eine verticale, übrigens quadratische Kammer, an jeder Seite einen Gasgenerator u. s. w. Der Boden des Ofens liegt etwa 2 Fuss unter der Oeffnung, durch welche das Gas aus dem Generator eintritt, und neigt sich nach der Frontseite zu, welche offen ist. Diese Oeffnung wird indessen geschlossen, bis auf die Zeit des Herausziehens des Schwammes, welcher diesen Weg nehmen muss, um in einen eisernen Kasten zu fallen, der zur Verhinderung erneueter Oxydation mit Asche bedeckt wird. Ueber dieser Oeffnung oder dem Ziehloche sind mehrere bewegliche eiserne Stäbe eingelassen, die das Erz, wie dies oben beschrieben wurde, tragen und die von Zeit zu Zeit den Umständen angemessen herausgezogen und wieder eingesetzt werden. Das Gebläse muss während des Herausziehens des Schwammes im Gange bleiben, um den Zutritt der Luft in den Ofen zu verhindern. Man kann in einem solchen Ofen wöchentlich etwa 400 Ctr. Eisenschwamm produciren und denselben in der gleichen Zeit in einem Holzkohlenheerde zu Luppen ausschweissen, wobei das Ausbringen 50 Proc. beträgt.

Dieser Hohkohlenheerd, welcher dazu dient, den lockeren Eisenschwamm zusammenzuschweissen, ist ähnlich einem gewöhnlichen Frischfeuer eingerichtet. Wenn die erhaltene Luppe gehämmert wird, so strömen blaue Flammenstrahlen nach allen Seiten aus. Hat man ein Walzwerk, so kann man die Luppen in derselben Hitze zu Stäben von etwa  $1\frac{3}{4}$  Zoll Querschnitt auswalzen, die dann in Stücke von 12 Zoll Länge zerschnitten werden. Während des ersten Walzens ist das Eisen von einer blauen Flamme umgeben. Es zeigt sich sehr weich. Die zerschnittenen Rohstäbe können in einem mit Steinkohle gefeuerten Schweißsofen wieder erhitzt und zu Handelseisen verschiedener Dimensionen ausgewalzt werden.

In Baracaldo schätzte man das Chenot-Eisen sehr als Material zu

ägeln und gab gern dafür höhere Preise als für gepuddeltes Eisen, obschon es, wie Sandberg bemerkt, nicht so gleichartig war, wie gewöhnliches. Das Eisen ist ausserordentlich weich und zähe und zeigt eine feine Structur. Einen körnigen Bruch konnte man nur hin und wieder bemerken. Bei Rothgluth verhielt es sich ausserordentlich weich und liess sich leicht bearbeiten, war frei von Kantenrissen, auch wenn es ohne besondere Sorgfalt geschmiedet wurde.

Sandberg giebt für die Productionskosten nach beiden Modificationen der Chenot'schen Methode nach den Angaben, welche ihm auf seinen Besuchen 1862 an Werken gemacht wurden, die folgenden Ziffern.

Bei äusserer oder indirecter Erhitzung. — Zu Baracaldo benötigte man im Jahre 1862 etwa 40,000 Centner, und 1 Centner fertigen Eisens erforderte:

- 1,15 Ctr. Luppen oder Nr.-1-Eisen,
- 1,60 „ Eisenschwamm,
- 2,56 „ staubfreies Erz,
- 3,00 „ gefördertes Erz von der oben mitgetheilten Zusammensetzung.

Ferner an Brennmaterial:

- 1,00 Ctr. Steinkohle beim letzten Schweißen,
- 0,86 „ staubfreie Holzkohle im Holzkohlenheerd,
- 0,64 „ Holzkohlenpulver im Reductionsofen für 1,15 Ctr. Luppen,
- 1,75 „ Steinkohlen zur Erhitzung des Reductionsofens für 1,60 Ctr. Schwamm.

Gesamtverbrauch an Holzkohle . . . . 1,50 Ctr.

„ „ Steinkohle . . . . 2,75 „

Bei innerer oder directer Erhitzung. — Zu Laramade erzeugte man jährlich (nach den Resultaten vom März 1863) 12,000 Ctr. und benötigte für 1 Ctr. Handelseisen:

- 1,10 Ctr. Luppen oder Nr.-1-Eisen,
- 2,20 „ Eisenschwamm,
- 3,19 „ staubfreies Erz,
- 3,75 „ Fördererz, welches nicht so reich als das von Baracaldo ist.

Ferner an Brennmaterial:

- 1,00 Ctr. Steinkohle zur letzten Schweissung,
- 0,88 „ Holzkohle im Holzkohlenheerd für 1,10 Ctr. Luppen,
- 0,99 „ Holzkohle im Reductionsofen für 2,20 Ctr. Eisenschwamm.
- Zusammen 1,87 Ctr. staubfreie Holzkohle und 1 Ctr. Steinkohle.

Es ist der Verbrauch der Eisenerzeugung aus Roheisen an verschiedenen Orten Schwedens, wo man sehr sorgfältig arbeitet, für 1 Ctr.

25 Ctr. Roheisen,

50 „ Erz mit 50 Proc. Eisen.

Brennmaterial:

- 6 Ctr. Holzkohle zum Frischen und Schweißen,
- 0 „ Holzkohle zur Erzeugung von 1,25 Ctr. Roheisen in Hohofen.
- Zusammen 2,66 Ctr. Holzkohle.

Zum Vergleich wird auch noch der **Aufgang im welschen Frischfeuer**, welches in Schweden oft angewendet zu werden pflegt, aufgeführt:

- 1,10 Ctr. Luppen, ungeschweisst,
- 1,25 „ Roheisen,
- 2,50 „ Erz mit 50 Proc. Eisen.

An Brennmaterial:

- 1,00 Ctr. Steinkohle zur letzten Schweissung der Luppen,
  - 0,90 „ Holzkohle beim Verfrischen von 1,10 Ctr. Luppen,
  - 1,00 „ Holzkohle zur Erzeugung von 1,25 Ctr. Roheisen im Hohofes.
- Zusammen 1,90 Ctr. Holzkohle und 1,00 Ctr. Steinkohle.

Das kommt ungefähr auf den Verbrauch an Brennmaterial, welchen der Chenot'sche Process mit der Tourangin'schen Modification nachweist.

Der unglückliche Chenot scheint unbegrenztes Vertrauen auf seine Erfindung gesetzt zu haben und betrachtete sie — welcher Erfinder thäte das nicht — als eine grosse Entdeckung, ohne Zweifel nicht bekannt mit dem, was Clay und Andere vor ihm gethan hatten. In dem Bericht, welchen Chenot der Jury der ersten Classe in der Ausstellung von 1851 mittheilte, findet sich folgende Zusammenstellung der vermuteten Vortheile seines Processes: „Die Möglichkeit, aus allen Sorten Rohmaterial, an jedem Orte, mit jedem Arbeiter, mit geringem Anlagecapital, mit wenig maschinellen Hilfsmitteln die bestmöglichen Producte zu erhalten, bürgt für den ökonomischen Nutzen besser als eine Zusammenstellung blosser Zahlen... Ich fordere jeden Eisenhüttenmann heraus, mit denselben Kosten nach den gewöhnlichen Methoden nur Roheisen von mittlerer Qualität zu erzeugen, mit denen ich ausgezeichnetes Eisen oder Stahl nach meiner Methode im Zustande der Luppen herstellen kann. Ganz abgesehen von dem Kostenpunkt kann ich jede Art von Brennmaterial verwenden; und ich brauche auch nur die Hälfte des Anlagecapitals.“ Der Leser möge diese pomphafte Ankündigung eines enthusiastischen Erfinders mit der folgenden ruhigen und leidenschaftlosen Ansicht einiger competenten und uninteressirten Männer vergleichen.

Im Jahre 1856 wurde folgender Bericht von Combes, Regnault und Thirria dem französischen Minister für öffentliche Arbeiten über den Chenot'schen Process der Eisen- und Stahldarstellung überreicht<sup>1)</sup>.

1) Die Gussstahlsorten, welche nach Chenot's Methoden zu Clichy-la-Garenne aus den Erzen von Sommorostro fabricirt werden, können als von guter Qualität und anwendbar zu denselben Zwecken, wie gute aus französischem Eisen erzeugte Sorten Stahl angesehen werden.

2) Chenot's Methoden scheinen sich mit Vortheil für die Stahlfabrikation aus einigen reichen Erzsorten Frankreichs und des Auslandes an geeigneten Plätzen verwerthen zu lassen.

<sup>1)</sup> Revue universelle, loc. cit. p. 20.

3) Es ist unwahrscheinlich, dass diese Processe in ihrem gegenwärtigen Zustande sich mit Vortheil für die Darstellung von Eisen anwenden lassen, es sei denn da, wo man reiche Eisenerze zu niedrigen Preisen und billige Arbeitslöhne hat.

Welch grosser Unterschied zwischen dem denselben Gegenstand handelnden Bericht jenes Ueberrestes des Preisgerichtes auf der Ausstellung von Paris im Jahre 1855 <sup>1)</sup>!

„Wir gratuliren Herrn Chenot zu den genialen Anordnungen, durch deren Hülfe er vermag:

1) Mit seiner elektro-magnetischen Aufbereitung jeden Theil des Metallschwammes von den Bruchstücken beigemengter Holzkohle zu trennen, wenn die Producte aus dem unteren Theile des Ofens herausgezogen werden.

2) Die Zusammendrückung der Schwämme und auch aller Art Metallabfälle zur Weiterverarbeitung oder zur Darstellung von Legirungen zu bewirken.

3) Einen beträchtlichen Vortheil in vielen Fällen zu verwirklichen, besonders bei dem Schmelzen des Stahls, wobei die Aschen der verwendeten Koks so flüssig gemacht werden, dass die Roste stets rein und frei von den zähen Schlacken bleiben, welche so oft sich darauf sammeln, sie zerstören und den Zug verhindern.“

Schliesslich ist die Jury der Meinung, dass vielleicht kein Aussteller ein bemerkenswertheres Ganze von neuen und wichtigen Thatsachen in industrieller Hinsicht geliefert hat, und dass, wenn auch noch gegenwärtig nicht zugestanden werden kann, dass diese Entdeckungen oder Erfindungen den Zustand der technischen Entwicklung in grossem Maassstabe erlangt haben, so doch die Producte wenigstens eine solche ausnahmsweise Vollkommenheit, die sie der Wissenschaft oder der Praxis verdanken, erlangt haben, dass die Jury gerechtfertigt erscheint, wenn sie die *Medaille d'honneur* an Chenot ertheilt.

Bei der directen Gewinnung von schmiedbarem Eisen aus dem Erze, wie sie Chenot vorgeschlagen hat, ist es mit Rücksicht auf die geringe Temperatur, welche gerade genügt, um das Eisenoxyd in den metallischen Zustand zu reduciren, klar, dass eine grosse Classe von Erzen, wie die Thoneisensteine u. s. w., ganz ausgeschlossen werden müssen.

Diese Erze enthalten eine so beträchtliche Menge fremder Beimengungen in innigster Mischung, dass durch keinen mechanischen Process elektrischer oder sonstiger Aufbereitung das reducirte Eisen genügend getrennt werden könnte. Freilich würden diese erdigen Beimengungen mehr oder weniger vollständig bei dem nachfolgenden Process der Schweissung und Zusammenpressung des Metallschwammes im Holzkohlenheerde oder im Flammofen entfernt werden, aber nur auf Kosten eines bedeutenden Eisenverlustes durch die Bildung von kieselsaurem

---

<sup>1)</sup> Ibid. p. 9.

Eisenoxydul, welches sich in grosser Menge erzeugen würde; und insofern hätte man keinen Vortheil gegen die catalonische Rennarbeit. Es mag sich das reducirte Eisen, wie es in Spanien geschehen sein soll, gemischt mit Roheisen verpuddeln lassen und zwar unter Erzielung einer wahrscheinlich besseren Eisenqualität als bei alleiniger Anwendung des letzteren, denn Eisen, welches im schmiedbaren Zustande bei verhältnissmässig niedriger Temperatur aus einem Erze gewonnen ist, wird nicht so von Phosphor verunreinigt sein, als ein Eisen, welches aus einem durch Verschmelzen desselben Erzes erzeugten Roheisen dargestellt worden ist, wie dies bereits früher bei den älteren Rennarbeiten auseinandergesetzt worden war.

Die Eigenschaften eines für den Chenot'schen Process geeigneten Erzes sind offenbar folgende:

1) Reinheit. Die Gegenwart der Kieselsäure würde nothwendiger Weise grossen Verlust bei der Verarbeitung der Schwämme zu Luppen herbeiführen; Magnesia kann ohne Schwierigkeit und erhöhten Brennstoffaufwand bei derselben Operation überhaupt nicht entfernt werden. Kalk und Mangan sollen am wenigsten Nachtheil haben, wohl weil beide leichter schmelzbare Schlacken als Magnesia bilden, ohne doch Eisen zu verschlacken wie Kieselsäure.

2) Porosität. Das Erz muss locker sein, um das Eindringen des Kohlenoxydgases, des wichtigsten Reductionsmittels zu befördern. Kein Erz ist deshalb geeigneter als Brauneisenstein, welcher in Folge des Wasserverlustes in der Hitze in jedem Theil seiner Masse porös wird. Dichter und compacter Magnet- und Roheisenstein werden sich weit schwieriger reduciren.

3) Feuerbeständigkeit. Das Erz darf nicht schmelzen bei der Temperatur, bei welcher die Reduction stattfindet. Aus diesem Grunde ist Magneteisenerz schwierig zu verwerthen.

Von grossem Einfluss ist die Grösse der Erzstücke. Ein grosser Klumpen wird in Folge der sich dem eindringenden Kohlenoxyd darbietenden kleineren Oberfläche längere Zeit zur Reduction erfordern, als dieselbe Masse im zerkleinerten Zustande. Andererseits ist dieser letzte, der Reduction günstigere Zustand unvorthellhaft mit Rücksicht auf den Verlust beim Luppenmachen, denn hier bewirkt die grössere Oberfläche auch stärkere Oxydation. So hat man beim Luppenschweissen aus Eisenschwämmen von Bohnengrösse im Holzkohlenfeuer einen 28 Proc. grösseren Abgang als unter sonst gleichen Verhältnissen aus Eisenschwämmen von Wallnussgrösse gefunden.

Sehr richtig macht Sandberg auf den wichtigen Punkt aufmerksam, dass zu dem Processe nur die festen Stücke Erz gebraucht werden können, und dass, da die Roth- und Brauneisensteine meist 15 bis 20 Proc. (an anderen Orten, z. B. in Schlesien, noch viel mehr) mulmiges oder pulverförmiges Erz enthalten, dieses letztere abgesiebt werden muss und nicht gebraucht werden kann, ohne durch Zusammenpressung in

ste Stücke umgeformt zu sein. Eine für diesen Zweck passende Maschine, welche etwa 330 Thlr. kostet, war zu Hautmont bei Sandberg's Besuch in Thätigkeit, während auf den übrigen Hütten das Erzklein unbenutzt blieb.

Es kann hier nicht unbemerkt bleiben, dass die Möglichkeit, mulmiges Erz durch Druck in feste Klumpen umzuformen, auch nur da gegeben ist, wo dasselbe wenig hygroskopisches Wasser enthält, da dieses die Compression verhindert. Dies gilt z. B. von den meisten mulmigen brauneisenerzen.

Sandberg konnte trotz dieser Vorsichtsmaassregeln nirgends eine gleichförmige und vollständige Reduction des Erzes beobachten; und stattdessen schien mehr von der Verschiedenheit in der Porosität der Struktur als in der Grösse der Stücke abhängig zu sein. Auch scheint niemals die vollständige Reduction des Erzes in einer Operation vollendet worden zu sein, sondern es war stets nothwendig, die unvollständig reducirten Theile auszuklauben und sie zum zweiten Male durch die Reductionskammer gehen zu lassen. Es hat zwar die Erfahrung gelehrt, dass alles Erz vollständig reducirt werden kann durch verlängerte Einwirkung von Kohlenoxydgas, aber dann wächst der Brennmaterialverbrauch dermaassen im Vergleich zu dem mehr reducirten Erze, dass es ökonomischer erschien, das geringere Uebel der unvollständigen und nochmals wiederholten Reduction zu wählen.

#### 4. Yates' Methode.

Der von Yates vorgeschlagene und in einer Broschüre <sup>1)</sup> beschriebene Process ist im Principe identisch mit den bisher auseinandergesetzten neueren Rennarbeiten. Die Reduction des Erzes wird durch Erhitzung in einer Mischung desselben mit kohligten Substanzen bewirkt. Der Apparat erscheint als eine Modification des Chenot'schen. Der Unterschied ist nur der: Während Chenot die Reductionskammer durch Oefen gewöhnlicher Art mit Rost erhitzt, so wendet Yates ausschliesslich Gasöfen an, in deren Generatoren er Kohlenoxydgas producirt; während Chenot's Reductionskammer rechteckig ist und aus feuerfesten Steinen besteht, so ist Yates' aus drei vertical übereinander angeordneten, durch Röhrenstücke verbundenen ovalen Retorten, welche aus feuerfestem Thon bestehen, zusammengesetzt.

Yates selbst beschreibt den Apparat folgendermaassen:

Der Reductions- und Cementationsofen für das Eisen besteht aus zwei aufrechten Schächten oder Reductionskammern von feuerfestem Thon, mit 30 bis 35 Fuss Höhe, und einem Fassungsraume für 600 bis 1000 Ctr. Erz, welches mit der Geschwindigkeit von 1 bis 1½ Fuss pro

<sup>1)</sup> Iron and Steel: on some Points of Economy in their Manufacture. By Frederick Yates. 1860. p. 23. Vacher and Sons, 29, Parliament Street, London. Percy, Metallurgie. II.

Stunde, je nach seiner Beschaffenheit oder der des verlangten Productes, vorrückt. Diese Schächte werden äusserlich durch das Gas erhitzt, welches in den an den langen Seiten jeder ovalen Kammer gelegenen Generatoren erzeugt wird. Die Flamme der glühenden Gase tritt etwa 10 Fuss über dem Boden in die Schächte ein. Der unter dieser Eintrittsöffnung gelegene Theil des Schachtes wird als Kühlraum für die reducirten Erze benutzt, welche darin eine Zeit lang verweilen müssen, ehe sie gezogen werden, weil sonst das metallische Eisen Sauerstoff aufnehmen und wenigstens theilweise wieder oxydirt werden würde.

Die Schächte sind am oberen Ende mit luftdicht schliessenden, doppelten Schiebern und am Boden mit eben solchen Thüren versehen, so dass weder beim Füllen noch beim Entleeren Luft eintreten kann. Zwischen beiden Schächten befinden sich Röhren zur Erwärmung der Luft, welche zur Verbrennung der Gase dient. Das Gas selbst wird dagegen mit kalter Luft erzeugt. Eine 12pferdige Gebläsdampfmaschine schafft den Wind, dessen Pressung von  $\frac{1}{2}$  bis  $1\frac{1}{2}$  Pfund schwankt.

Die Erze gelangen in den Ofen in Stücken, deren Grösse zwischen der eines kleinen Hühnereies und einer grossen Nuss wechselt. Die Kohle wird dagegen etwas kleiner benutzt, damit sie die Zwischenräume zwischen dem Erze ausfüllt. Erz und Kohle muss innig gemischt werden. Die Menge der festen Kohle richtet sich nach der Beschaffenheit der Erze. Der Kohlenstoff muss die zur Verbindung mit dem Sauerstoff des Eisens nöthige Menge um etwas übersteigen. Um, wie der Erfinder meint, den Vorgängen im Hohofen recht analog zu verfahren und Cyanverbindungen, die er zur Erzeugung von Stahl und wahrscheinlich auch Eisen als unentbehrlich hält, zu haben, führt er auch einen kleinen Strom der Generatorgase in den Schacht durch einen Canal, der sich von dem Hauptrohre vor dem Verbrennungspunkte derselben abzweigt. Auf diese Weise soll durch den Apparat der mittlere Theil des Hohofens (etwa 20 Fuss eines Kokshohofens) vertreten sein.

Der zweite Apparat, welcher dazu dient, die reducirten, also metallisches Eisen enthaltenden Erze zu schmelzen, besteht in einem grossen Doppelpuddelofen, dessen Feuerung durch zwei Gasgeneratoren bewirkt wird, und der eine besondere Stichöffnung für die erzeugte Schlacke besitzt. Es werden die reducirten Erze mit den passenden Zuschlägen eingesetzt. Diese letzteren sollen so beschaffen sein, dass sie möglichst nahe ein kieselsaures Eisenoxydul bilden. Man kann z. B. gebrannten Kalk oder halb geröstetes reines Eisenerz anwenden. Dieser Ausdruck des Erfinders scheint wohl so ausgelegt werden zu müssen, dass man eine an kieselsaurem Eisenoxydul reiche Schlacke zu erzielen habe.

Das reducirte oder metallische Eisen enthaltende Erz soll also mit den passenden Zuschlägen in den Puddelofen geworfen und allmählig unter stetigem Umrühren bei einer neutralen, d. h. keinen freien Sauerstoff enthaltenden Flamme bis zum Schweisspunkt erhitzt werden. In etwa 30 Minuten ist Alles geschmolzen und die Schlacke sehr flüssig. Letztere

d abgestoichen bis auf eine Menge, genügend, um das auf dem Boden indliche Eisen noch zu bedecken, welches nun zusammengebracht, auf iche Weise zu Luppen geformt, gezängt und in Rohstäbe ausgewalzt rden kann. Jeder dieser Flammöfen erfordert ein Gebläse von drei rdekraft. Die Verbrennungsluft wird durch die abgehende Flamme Ofens erhitzt. Aber es ist auch noch genug überschüssige Hitze handen, um mehr als den für die drei Pferdekräfte nöthigen Dampf erzeugen. Vier einzelne oder zwei doppelte Puddelöfen genügen Verarbeitung alles in einem Reductionsofen erzeugten Eisens, hrend die für alle diese Apparate nöthigen Dämpfe von 25 Pferde- ft durch die abgehende Hitze erzeugt werden und ebenso der Wind den erforderlichen Grad erhitzt wird. Die Oefen und das Gebläse eine Wochenproduction von 2000 bis 2400 Centner Schmiedeisen rden etwa 13000 Thlr. kosten. Es sollen, da das reducirte Eisen na- lich nicht der Entkohlung bedarf, sondern nur der Schweissung, im ddelofen  $\frac{1}{2}$  der sonst nöthigen Zeit und wenigstens 50 Proc. Brenn- terial im Vergleich mit dem jetzt üblichen Process der Rohstaberzeu- ng erspart werden.

Yates ist nach seinen Aussprüchen offenbar der Ueberzeugung, nicht r etwas Vorzügliches, sondern auch etwas ganz Neues und Eigenthüm- es vorgeschlagen zu haben, befindet sich dabei indessen, wie man aus n bereits Mitgetheilten und noch Mitzutheilenden ersieht, in einem ssen Irrthum, ein Schicksal, welches er mit den meisten Erfindern, onders solchen theilt, welche sich das Erfinden zur Lebensaufgabe nacht haben.

Die Kostenberechnung spricht nach Yates' Aufstellung natürlich r zu Gunsten seines Processes: Angenommen, dass  $1\frac{1}{2}$  Ctr. Koks zur rstellung von 1 Ctr. Roheisen nöthig sind, dass die angewendete Fett- le  $81\frac{1}{2}$  Proc. Kohlenstoff,  $3\frac{1}{2}$  Proc. Wasserstoff, 9 Proc. Wasser und kstoff und 6 Proc. Asche enthält, und dass sie 72 Proc. Koks giebt so sollen auf 1 Ctr. Handelseisen zu 2 Thlr. 20 Sgr. erspart werden Sgr.  $3\frac{3}{4}$  Pf. Im Einzelnen:

20 Ctr. beim Reductionsprocess	5 Thlr. 20 Sgr. — Pf.	oder $60\frac{3}{4}$ Proc. Ersparniss
„ Puddelprocess	2 „ 26 „ 3 „	$57\frac{1}{2}$ „ „
„ Schweissprocess	1 „ — „ — „	46 „ „
<hr/>		
	9 Thlr. 16 Sgr. 3 Pf.	

Proc. Abgang veranschlagt zu

Proc. für Puddeln u. Schweissen

r 141,4 Pfund Eisen zu 1 Thlr.

Sgr. pro Centner . . . . . 2 „ 10 „ — „

Proc. an Zeit, 6 Sgr. pro Centner

Puddeln und Schweissen . . 1 „ — „ — „

---

12 Thlr. 26 Sgr. 3 Pf.

oder pro Centner 19 Sgr.  $3\frac{3}{4}$  Pf.



Es versteht sich, dass man auf solche Selbstkostenberechnungen, selbst wenn der Erfinder sie im guten Glauben aufgestellt hat, nichts geben darf. Yates sagt: Es ist klar, dass die gegenwärtig übliche Art der Verarbeitung der Erze, gleichgültig ob sie reich oder arm sind, weder rationell noch ökonomisch ist. Warum verwandelt man das schon erzeugte schmiedbare Eisen erst in Roheisen, um es dann wieder in Schmiedeseisen bei grossem Aufwand an Arbeit und Kosten zurückzuführen? Warum stellt man, wenn die Erze ursprünglich rein genug waren, erst graues Roheisen dar, während man weichen oder geringeren Stahl ebenso leicht darstellen kann? „Diese Fragen“, fügt Percy hinzu, „liegen ausserordentlich nahe. Sie sind oft wiederholt und niemals hinreichend beantwortet worden, aber da seit der Veröffentlichung von Yates' Erfindung Jahre verfloßen sind, ohne dass Jemand sich ihrer bemächtigt hat, so muss man fürchten, dass auch dieser Erfinder nicht mehr Glück als seine Vorgänger auf demselben Felde gehabt habe.“

Vielleicht dienen die am Schlusse dieses Capitels angestellten Betrachtungen des Bearbeiters zur Beantwortung dieser Fragen.

### 5. Gurlt's Methode <sup>1)</sup>.

Im Jahre 1857 gab Dr. Adolph Gurlt eine Schrift heraus: Die Roheisenerzeugung mit Gas oder die Verhüttung der Eisenerze mit indirecter Benutzung des Brennmaterials <sup>2)</sup>.

Wenn nun zwar der Hauptzweck von den hierin gegebenen Vorschlägen dahin geht, unter Anwendung von Generatorgasen hoch gekohltes Eisen, also Roheisen zu erzeugen, so soll doch auch der Erzeugung einer jeden Sorte Eisen zwischen dem weichsten Stabeisen und dem sprödesten Spiegeleisen unmittelbar aus dem Erze <sup>3)</sup> die Bahn gebrochen und in der Praxis wirklich der Process auch in zwei Operationen getrennt werden, deren erste die Reduction und Cementation des Eisens bis zu dem in jedem einzelnen Falle gewünschten Grade, dagegen die zweite die Schmelzung oder Schweissung der erzielten Producte, verbunden mit gleichzeitiger Verschlackung der in den Erzen enthaltenen Erdarten zu leisten hat, und insofern gehört die Beschreibung dieses Processes vollständig hierher.

Gurlt ging bei seiner Erfindung von folgenden Grundsätzen aus:

„Die Ursache für die noch so grosse Unvollkommenheit des Hohofenprocesses liegt hauptsächlich darin, dass das im Hohofen reducirte Eisen sich mit einer gewissen Menge Kohlenstoff sättigen muss, um eine leichter schmelzbare Verbindung zu bilden, ohne welche ein fortdauernder Hohofenbetrieb unmöglich sein würde. Um nun diese leichter schmelzbare Kohleneisenverbindung, das Roheisen, zu bilden, muss das Eisen

<sup>1)</sup> Im Original nicht enthalten. — <sup>2)</sup> Freiberg, mit 1 lithogr. Tafel. — <sup>3)</sup> Loc. cit. S. 17.

si einer gewissen Temperatur eine gewisse Zeit im Ofenschachte verweilen, während welcher ein sehr grosser Theil des zu seiner späteren Schmelzung im Gestelle bestimmten Brennstoffes durch den Einfluss der Gichtssäule durchstreichenden glühenden Kohlensäure, die sich im Gestelle bildet und, indem sie die glühenden Kohlschichten durchbricht, zu Kohlenoxydgas reducirt, mit fortgenommen wird. Versucht man es auch, durch eine leichter schmelzbare Beschickung und geringere Menge an zugegebenem Brennmaterial an diesem zu sparen, so stellt sich sofort Abgang ein und das Gestell füllt sich rasch mit Klötzen von unschmelzbarem, stahlartigem Frischeisen, welches, wenn es nicht schleunigst entfernt werden kann, den Stillstand des ganzen Ofenbetriebs bewirkt. Könnte man im Gestell eine solche Hitze erzeugen, um ein aus übersetztem oder rohem Gange und reinen Eisenerzen hervorgehendes, zwar sehr reines, aber stahlartiges und kohlenstoffarmes Roheisen zu schmelzen und längere Zeit im flüssigen Zustande zu erhalten, so würde das eine sehr vortheilhafte Weise sein, sofort aus dem Erze guten Rohstahl zu erzeugen, ohne dass ein späteres Frischen des Roheisens nothwendig wäre. In diesem Falle würde das zwar völlig reducirte, aber wenig gekohlte Eisen als eine Art Stahl vor die Formen gelangen und daselbst geschmolzen werden, wenn die dort herrschende Temperatur dazu ausreicht. Da dieses aber nicht der Fall ist und das Frischeisen sich vielmehr sehr bald im Gestelle fest auflegt, so ist bei der jetzigen Hohofenconstruction ohne Brennmaterialersparniss, verbunden mit gleichzeitiger Darstellung eines stahlartigen Roheisens, nicht anders zu ermöglichen, als dass man wieder zu der alten Betriebsmethode zurückgeht, welche früher bei den genannten Wolfsöfen oder Stücköfen üblich war, aus deren Gestelle von Zeit zu Zeit die gebildeten Wölfe oder Stücke eines stahlartigen Roheisens ausgebrochen wurden.

„Dagegen darf man annehmen, dass in einem jeden Hohofen vielmehr die in ihm befindlichen Gase die Reduction der Eisenerze bewirken, als der in dem Brennmaterial aufgegebene feste Kohlenstoff, indem der letztere, da er bei den Temperaturen des Hohofens weder flüchtig noch schmelzbar ist, nur durch directe Berührung auf das Eisenerz wirken könnte und gerade die Berührung der Kohle mit dem Eisenoxyde in dem gichtenweisen Besetzen der Hohöfen nothwendig eine sehr unvollkommene sein muss. Da man ferner das Wasserstoffgas als ein sehr wirksames Reductionsmittel der Eisenoxyde kennt und die Producte der

Gasgeneratoren einer unvollkommenen Verbrennung unterworfenen festen Brennmaterialien aus einem Gemenge von Wasserstoff, Kohlenwasserstoff und Kohlenoxyd bestehen, denen eine gewisse Menge Stickstoff beigemengt ist, welche sich darin in demselben Verhältniss zu dem gebundenen Sauerstoff befindet, wie in der Luft, so muss man *a priori* annehmen, dass ein solches Gasgemenge, unter günstigen Umständen auf Eisenerze angewendet, nicht nur eine sehr vollständige, sondern auch sehr energische Reduction derselben zu regulinischem Eisen bewirken

müsse, dass also durch Anwendung gasförmiger Brennmaterialien die erste Bedingung zur Roheisenerzeugung, d. h. die Reduction unswiefelhaft erfüllt werden kann.“

Die Vortheile einer solchen Anwendung von Gasen sieht nun Gurlt namentlich in folgenden vier Punkten:

1) Man kann jedes Brennmaterial anwenden, da man daraus Kohlenoxyd (wenn es verkohlt) und Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlenwasserstoff (wenn es roh benutzt wird) erzeugen kann.

2) Man spart gegenüber dem heutigen Hohofenbetriebe wahrscheinlich 50 Proc. Brennstoff, da sich die durch die Reduction gebildete Kohlensäure nicht wieder zu Kohlenoxydgas reduciren kann.

3) Die im Brennmaterial enthaltenen nachtheiligen Substanzen, wie Schwefel, Phosphor, Arsenik, bleiben, weil Erz und Brennmaterial getrennt gehalten werden, unschädlich für die Qualität des Roheisens.

4) Man kann unmittelbar aus den Erzen nach Belieben jede Art von Roheisen, Stahl oder Stabeisen darstellen, da man nach erfolgter Reduction die Kohlhung durch die kohlenstoffabgebenden Gase in der Hand hat.

Da nun, nach Gurlt, die Reduction und Cementation der Eisenerze einen reducirenden Gasstrom verlangt, welcher nur eine wenig hohe Temperatur zu entwickeln braucht, hingegen die Schmelzung, resp. Schweissung der hierdurch erzeugten Producte einen möglichst hohen Hitzegrad und einen neutralen Gasstrom, d. h. einen solchen, der weder oxydierend noch reducierend wirkt, voraussetzt, so werden die beiden Operationen getrennt.

Die Figuren 43 und 44 zeigen den von Gurlt construirten Reductionsofen, Fig. 45 und 46 den Schmelzofen (vergl. S. 599 bis 601).

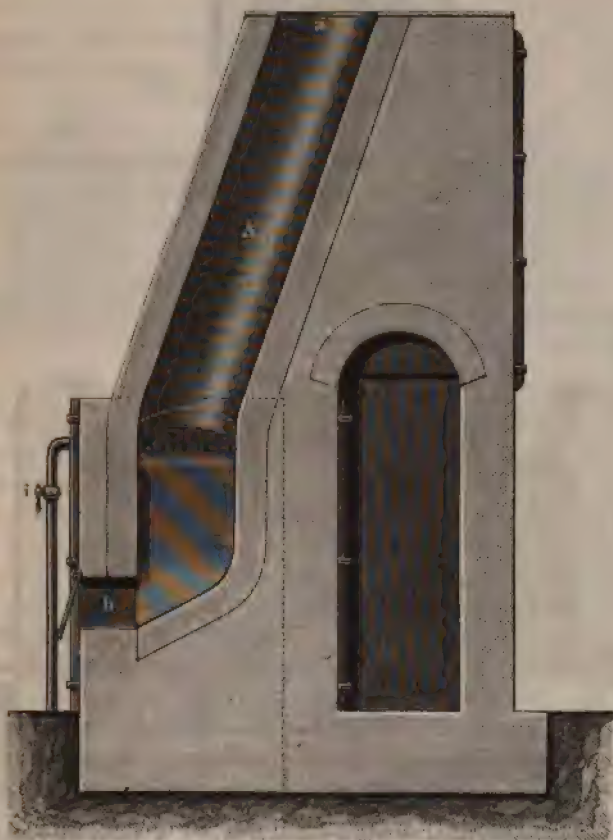
In den Figuren 43 und 44 stellt *A* den Reductionsraum dar, welcher von *a* aus mit Eisenerzen besetzt wird, die von Gangart so viel wie möglich befreit, wenn nöthig zuvor geröstet sind und eine möglichst gleichförmige, übrigens Faust- bis Nuss-Grösse besitzen. Die kleineren Stücke kommen an die Rückwand; bei *b* werden die reducirtten Erze aus dem Ofen gezogen. *B* sind die Gasgeneratoren, welche bei *f* mit Brennmaterial beschickt werden und bei *c* ihren Gaserzeugungswind erhalten. Die Oeffnungen *e* dienen zum Reinigen von Asche, die Canäle *g* führen die mit dem bei *h* einströmenden Verbrennungswind gemischten Gase in den Ofen. Der Zutritt der Luft ist durch Hähne zu reguliren und da hiervon die Menge der erzeugten Gase abhängig ist, kann man innerhalb gewisser Grenzen die Zeit reguliren, in welcher die Reduction der Eisenerze und ihre Kohlhung bis zum verlangten Grade erreicht sein soll.

In dem unterhalb der Canäle *g* gelegenen Theile des Ofenschachtes sollen sich die Erze abkühlen, um sich nicht wieder beim Austritt an die Luft zu oxydiren.

Der in den Fig. 45 und 46 dargestellte Schmelz- oder Schweisssofen hat zwei Gasgeneratoren *B*. Durch *C* entweicht die auf dem Heerde *A*

benutzte Flamme. Der Gaserzeugungswind wird bei *a*, der Verbrennungswind bei *g* eingeführt und durch *c* kann gleichfalls Wind zugelassen werden, wenn ein Raffiniren des Products erforderlich ist.

Fig. 43.



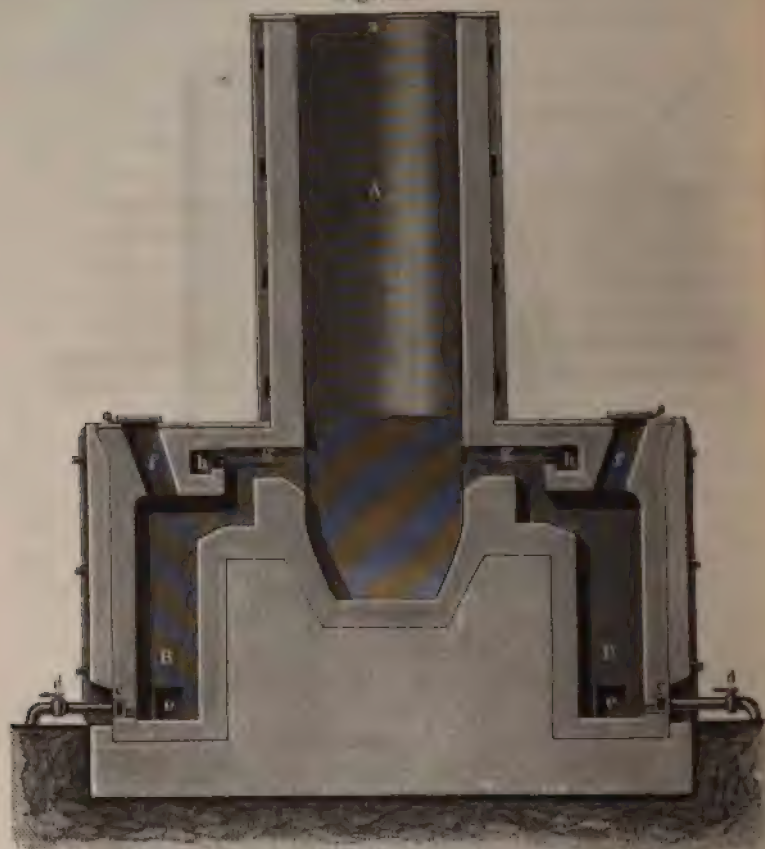
Die Projecte Gurlt's sind wirklich zur Ausführung gekommen. Ein Versuch in der Nähe von Bonn scheiterte allerdings gänzlich, dagegen stehen in Spanien noch jetzt derartige Apparate in Betrieb.

Zuerst wurde nämlich 1857 von Gurlt selbst auf der Rheinbacher Hütte, etwa 2 Meilen von Bonn, eine Anlage gebaut <sup>1)</sup>, welche einen 36 Fuss hohen Reductionsofen und einen Gasflammosen mit einem Cylindergebläse, welches anfänglich mit Wasserrad, wegen anhaltenden Wassermangels bald aber mit einer 12pferdigen Dampfmaschine als Motor versehen war, enthielt. Zu beiden Seiten des Reductionsofens stand je ein Generator

<sup>1)</sup> Berggeist, 1859. Nr. 56 und 57.

und ein dritter versorgte den Flammofen mit Gasen, welche aus Holz und Braunkohle hergestellt wurden. Der Reductionsofen hatte einen Kern-

Fig. 44.



schacht aus feuerfesten Ziegeln mit elliptischem Querschnitt. Die zu den Versuchen benutzten Erze waren dichter Rotheisenstein und sandiger und thoniger Brauneisenstein. Man begann mit der Verhüttung des Rotheisensteins, welcher zur Auflockerung mit eisenschüssigem Kalkstein gattirt wurde. Der mit dem reducirten Erze gemengte gebrannte Kalk sollte zugleich als Flussmittel bei dem nachfolgenden Schweissen benutzt werden. Die Reduction wollte aber, wohl zum Theil wegen der Dichtigkeit des Erzes, nicht gelingen, oft trat Sinterung und Schmelzung und Bildung von Ofensäuen ein, welche lange dauernde Betriebsstörungen verursachten. Als endlich eine Reduction hinlänglich gelungen schien, schritt man zur Schweissung und Abscheidung der Beimengungen als Schlacke im Gasflammofen. Die reducirten Erze kamen nach der Abkühlung bis auf



Die Rothgluth in Stücken von der Grösse eines Eies bis zu zwei Fäusten  
in Flammofen. Sie wurden nach zweistündiger Heizung ganz dünn-

Fig. 45.

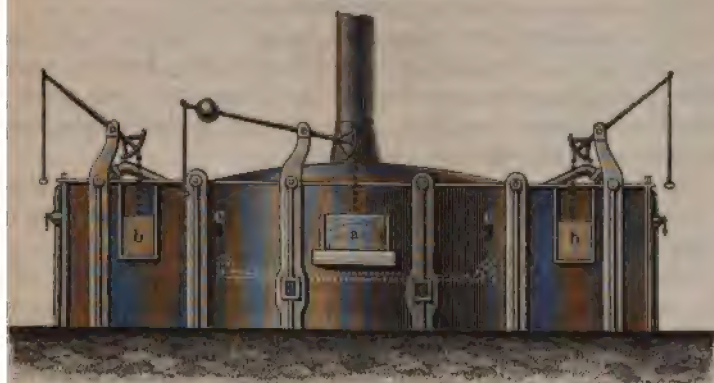
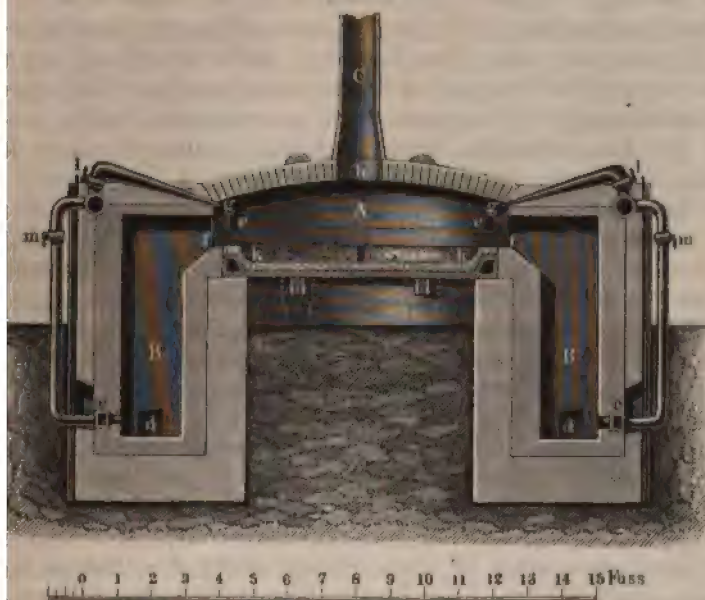


Fig. 46.



g. Man stach die Schlacken ab und liess das Eisen <sup>1)</sup>, wie man  
b. auf dem Heerde zurück, und verfuhr mit einer zweiten Charge  
so, nur stach man nun die ganze Masse ab, erhielt aber nichts als

<sup>1)</sup> Man glaubte Roheisen zu erhalten.

eine schwärzlich graue, theils steinig dichte, theils krystallinische Schlacke vom Aussehen der Frischschlacke, ohne auch nur ein metallisches Korn oder Blättchen. Derselbe ungünstige Erfolg zeigte sich bei allen ferneren Versuchen mit den vorhandenen reducirten Erzen.

Die zweite Reihe von Versuchen umfasste nun die Reduction der genannten ärmeren Brauneisenerze, welche sich dem Anschein nach weit leichter reducirten, aber das Product des Flammofens war wieder eine eisenhaltige, schwarzgraue, fast ganz und gar krystallinische Schlacke, ohne mechanisch beigemengte Eisentheile.

Das Zubruchegehen der Gasgeneratoren und Mangel an Geldmitteln der betreffenden Gesellschaft setzten allen weiteren Versuchen für immer ein Ziel.

Die Gründe für das Fehlschlagen dieser Versuche liegen offenbar darin, dass das Eisen sich vollständig verschlackte; das kann aber wieder zwei Ursachen gehabt haben, die wahrscheinlich zusammenwirkten, erstens nämlich eine unvollständige Reduction des Eisenoxyds, welches wohl nur zum Theil in metallisches Eisen übergegangen sein, zum Theil sich aber noch im Zustande des Oxydoxyduls befunden haben wird, zweitens eine abermalige Oxydation des reducirten Eisens entweder sofort beim Herausziehen aus dem Reductionsofen, oder nachher im Schmelzofen.

So ungünstig auch diese Versuche, welche Gurlt mit der festen Ueberzeugung des Gelingens und unter der allgemeinen Theilnahme der hüttenmännischen Welt begonnen zu haben scheint, abgelaufen waren, so ging man doch anderwärts, wo die Verhältnisse günstiger waren, darauf zurück. In Spanien führte ihn Justino Delpon zu Bolueta ein <sup>1)</sup>. Hier wird Brauneisenstein von San Juan de Sommorostro bei Bilbao verarbeitet, welcher etwa 65 Proc. Eisen und 7 Proc. Wasser enthält. Das Erz ist so leichtflüssig und enthält so wenig schlackengebende Bestandtheile, dass es sich allein im Hohofen gar nicht verschmelzen lässt.

Die Apparate sind mit ganz unwesentlichen Abweichungen wie die von Gurlt ursprünglich angegebenen (Fig. 43 und 44) construirt. Das Gas wird aus Eichen- und Buchenkohlen erzeugt. Bei starker Rothgluth findet die Reduction zu Eisenschwamm (*Espanja*) statt, welcher die Form der Erstücke hat und nur porös gegen jene ist. Derselbe wird von Zeit zu Zeit in untergestellte kleine Eisenwagen gezogen und sogleich mit Kohlenlösche bedeckt, um bis zu seiner Abkühlung nicht mit der Luft in Berührung zu kommen.

Es werden täglich in einem Reductionsofen drei Chargen von zusammen 3600 Kilogr. oder 72 Ctr. Eisenerz mit 936 Kilogr. oder 18,72 Ctr. Holzkohle verarbeitet und daraus 2340 Kilogr. oder 26,80 Ctr. Eisenschwamm erhalten. Der abgekühlte Schwamm wird alsdann in Chargen von 85 Kilogr. oder 1,70 Ctr. im catalonischen Feuer ausgeschweisst und dabei 46 Kilogr., d. h. 92 Pfd. weiches Eisen beim

<sup>1)</sup> Berggeist, 1863. S. 256.

Verbrauch einer gleichen Menge Holzkohlen ausgebracht. Es werden also in beiden Operationen auf 100 Pfd. fertigen Stabeisens 285 Pfd. rohes Erz und 174 Pfd. Holzkohlen verbraucht.

Gurlt knüpft hieran die Bemerkung <sup>1)</sup>, dass da auf dieselbe Menge fertigen Eisens beim gewöhnlichen Hohofen- und Frischprocess zwar nur 213 Pfd. Erz, aber 295 Pfd. Holzkohlen erforderlich sein würden, sein Process sich da empfehle, wo bei gutem Erze das Brennmaterial ein kostspieliges, also z. B. Steinkohle nicht zu erlangen sei.

Auch zu diesem Processe bedarf man also sehr reiner und poröser Erze. Der Metallschwamm, welcher erzeugt wird und welcher durch hinreichendes Abkühlen vor der Oxydation geschützt werden muss, kann dann unter Holzkohlen ausgeschweisst werden. Es ist aber zu fürchten, dass in dem von Gurlt vorgeschlagenen Flammofen dies niemals gelingen wird, weil die zutretende Luft das fein vertheilte und erhitzte Eisen zu schnell oxydiren wird, selbst wenn man mit möglichst reducirender Flamme arbeitet.

#### 6. Roger's Methode <sup>2)</sup>.

In einem Berichte, welchen der „Scientific American“ im Jahre 1862 giebt, ist in Newark in den Vereinigten Staaten (N. J.) auf den Hüttenwerken von Isaak Rogers folgender Process eingeführt:

In einem Cylinder — es existiren deren dort zwei von 16 beziehungsweise 20 Fuss Länge — mit einem Durchmesser von 6 Fuss, welcher horizontal über einem puddelofenähnlichen Flammofen aufgehangen ist, um eine hohle Axe rotirt und von Mauerwerk derartig umgeben ist, dass er von aussen durch die abgehenden Gase des darunter liegenden Ofens erhitzt werden kann, bewegen sich, vorwärts getrieben durch eine Schraube, die zu reducirenden Erze, welche mit 25 Proc. Steinkohle gemengt sind. Es werden Magneteisenerze sehr reiner Beschaffenheit verwerthet. Bei jeder Umdrehung des Cylinders werden Chargen von je 25 Pfd. achtmal in den vorderen Theil des Cylinders aufgegeben. Dieselben brauchen 5 bis 8 Stunden, um bei schwacher Rothgluth zu dem anderen Ende des Cylinders zu gelangen, wo dann das reducirte Erz bei jedem Umgange einmal ausgetragen wird und direct in den Puddelofen fällt. Jeder solcher Austrag umfasst so viel Erz, dass davon 110 bis 130 Pfd. schwere Luppen geschweisst werden. Alle 22½ Minuten gelangen 200 Pfd. in den Ofen; in derselben Zeit ist die vorhergehende Charge geschweisst und die Unreinigkeiten des Erzes sind zu Schlacke vereinigt geschmolzen.

Hiernach dauert also jede Umdrehung des Cylinders 22½ Minuten und in dieser Zeit werden aus  $8 \times 25 = 200$  Pfd. Erz 110 bis 130 Pfd.

---

<sup>1)</sup> Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure. 1865. S. 174. — <sup>2)</sup> Nicht im Original enthalten.



schwere Luppen erlangt, d. h. man kann also bei ununterbrochener Arbeit in 24 Stunden 64 Chargen oder gegen 80 Ctr. produciren. Ueber die weitere Verbreitung dieses Processes ist nichts bekannt geworden.

## 7. Andere Methoden <sup>1)</sup>.

Hiermit sind zwar die wichtigsten der vorgeschlagenen Methoden, aber bei Weitem noch nicht alle erschöpft. Es wiederholen sich dieselben Ideen mit geringen Abänderungen der Apparate bis in die neueste Zeit hinein. Namentlich in Nord-Amerika ist die Verbindung einer geschlossenen Reductionsretorte mit einem Flammofen zum Schweißen und Schmelzen, durch dessen abgehende Flamme erstere erhitzt wird, oft versucht worden.

1841 erlangte Quillard ein Patent, nach welchem der Reductionsraum ein einfacher verticaler Schacht sein sollte;

1847 Dickerson in New-Jersey, welcher eine röhrenförmige, aussen und innen erhitzte Kammer benutzte.

1851 schloss sich hieran die ausführlich beschriebene Renton'sche Methode.

1853 erhielt Whipple zu Newark in New-Jersey ein Patent, nach dessen sehr unklarem Inhalte zwar auch aus Erz in einer Manipulation Schmiedeeisen hergestellt werden sollte, offenbar aber unter Vermittelung einer Roheisenerzeugung. Zur Reduction und Kohlung dient eine erhitzte Platte, zur Abscheidung des Kohlenstoffs und zum Ausschmelzen der Gangarten ein von vielen Windströmen getroffener Heerd <sup>2)</sup>.

Auch die Benutzung des gewöhnlichen Hohofens wurde vorgeschlagen. J. H. Johnson zu London und Adrien Müller zu Paris nahmen 1863 ein Patent darauf, Eisenoxyd in fein gepulvertem Zustande in den Hohofen zu blasen und dadurch eine Entkohlung des gebildeten Roheisens zu bewirken, was nichts weiter als die alte Methode des Fütterns ist <sup>3)</sup>, welches im folgenden Abschnitte näher beschrieben wird.

Chenot der Jüngere zu Clichy-la-Garenne ist neuerdings <sup>4)</sup> wieder auf den alten Stückofen zurückgegangen, dem er nur ein bewegliches auf Rädern stehendes Gestell giebt, um die Luppen so entfernen zu können. Ueber den Erfolg ist noch nichts bekannt geworden, aber alle Gründe, welche gegen den Stückofenbetrieb sprachen, müssen auch hier ihre Geltung haben.

Andere, welche offenbar nur an eine Ausführung im Kleinen denken konnten, schlugen Tiegel vor.

<sup>1)</sup> Ein Theil der folgenden Prozesse ist im Original unter dem Abschnitt Stahl beschrieben, gehört der Sache nach aber hierher, da auch bei den bisher geschilderten Methoden bald Eisen, bald Stahl, bald beides erzeugt wird, die übrigen sind gar nicht erwähnt. — <sup>2)</sup> The American polytechnic Journal. Vol. II, July — December 1853. p. 161. — <sup>3)</sup> The practical mech. Journal. 1863. p. 238. — <sup>4)</sup> Génie industriel, Mars 1866. p. 117.

Schon 1791 wurde ein Patent an Samuel Lucas für die Darstellung von Gusstahl aus reichen Erzen, wie Rotheisenstein von Cumberland und Lancashire ertheilt. Diese Eisenerze sollten mit Holzkohle, Horn, Knochenmehl oder anderen cementirenden Substanzen (in der That ein weitreichender Begriff) gemischt werden. Die Operation ging in luftdicht verschlossenen Schmelztiegeln vor sich, in welche das Erz in kleinen Stücken und gemischt oder abwechselnd geschichtet mit der cementirenden Substanz gebracht wurde <sup>1)</sup>).

David Mushet erhielt im Jahre 1800 ein Patent, worin der Schutz der Darstellung von Gusstahl durch Schmelzung von Eisenerz mit der angemessenen Menge kohlgiger Substanzen beansprucht wurde. Es wird sich später noch Gelegenheit finden, auf dieses Patent <sup>2)</sup> zurückzukommen.

1836 erhielt auf denselben Process John Isaac Hawkins ein Patent <sup>3)</sup>. Geröstetes Erz soll hiernach in Stücke von 3 bis 4 Pfd. Gewicht zerkleinert werden und jeder dieser Klumpen in Holzkohlenpulver gepackt einer hohen Temperatur in Tiegeln beziehungsweise 80, 76 oder 72 Stunden ausgesetzt werden.

1855 erhielt Bellford ein Patent, nach dessen unklarem Inhalte er in einem Gefässe eine Reduction und Kohlung, in einem anderen eine Ausschmelzung und Entkohlung vorzunehmen beabsichtigt zu haben scheint <sup>4)</sup>).

E. Riley machte auf der Dowlais-Eisenhütte vor einigen Jahren Versuche, Gusstahl direct aus Eisenerzen in Tiegeln darzustellen. Derselbe erhielt auch hin und wieder ausgezeichneten Stahl für Meissel u. s. w., wovon der Verfasser selbst Proben gesehen hat, aber gleichförmige Resultate konnten nicht erreicht werden.

Es schliesst sich hier der Franz Uchatius 1855 patentirte Process an, nach welchem Eisenerz mit Roheisen in Tiegeln verschmolzen und so Stahl erzeugt wird; da indessen das Wesentliche hierbei ebenso wie bei der Darstellung des schmiedbaren Gusseisens, die Entkohlung des Roheisens, also die vorgängige Erzeugung dieses Productes eine Nothwendigkeit ist, so werden diese beiden Processé besser unter den folgenden Capiteln abgehandelt werden.

Schliesslich hat man auch die für die Cementation des Stabeisens gebräuchlichen Cementiröfen (*converting furnaces*) für diese Processe vorgeschlagen.

Im Jahre 1854 erhielt Samuel Lucas ein Patent für „eine verbesserte Methode der Stahldarstellung“, welche im Wesentlichen darin bestand, dass die Eisenstäbe in einem gewöhnlichen Cementirofen, wie er später beschrieben werden wird, mit Lagen von Eisenerz in der Grösse von Wallnüssen, oder anderem oxydirten Eisen, z. B. Hammerschlag, ge-

<sup>1)</sup> A. D. 1791, April 18, Nr. 1869. Abridgments of Specifications etc., ante cit. p. 14. — <sup>2)</sup> A. D. 1800, Nov. 13. Nr. 2447, Abridgments. — <sup>3)</sup> A. D. 1836, July 4. Nr. 7142. — <sup>4)</sup> Repertory of patent inventions, Vol. XXVI, July-December, 1855. p. 97.

schichtet und mit ungefähr gleichen Mengen von thierischer oder vegetabilischer Kohle, sowie mit Manganoxyd im allgemeinen Verhältniss von etwa  $\frac{1}{2}$  Pfd. auf 1 Ctr. Erz, im Einzelnen aber nach dem Härtegrade, welchen der Stahl erhalten soll, erhitzt wurden. Die Eisenstäbe dürfen nicht das Erz berühren, da letzteres sonst an ersterem anhaften würde. Uebrigens sollte auch auf dieselbe Weise Eisenerz allein, d. h. ohne Gegenwart von Eisenstäben in Stahl umgewandelt werden <sup>1)</sup>.

1856 erhielt William Edward Newton ein Patent für „Verbesserungen in der Darstellung von Stahl und der Carbonisirung von Eisen und Eisenerzen“, wonach die Eisenerze gewalzt oder zermahlen, bis sie eine Grösse haben, dass 40 Stück auf den Zoll gehen, dann mit Holzkohle oder anderen kohligten Substanzen und wenn nöthig auch mit passenden Flussmitteln in abwechselnden Lagen geschichtet und in einem geeigneten Cementirgefässe <sup>2)</sup> 48 Stunden lang auf Weissgluth erhitzt werden sollen. Nach der Abkühlung wird das reducirte Erz zerbrochen oder gewalzt und in Tiegeln zu Gussstahl umgeschmolzen oder im Ofen zu Federstahl verarbeitet; wenn es dagegen zu sehr mit Kohlenstoff überladen ist, gepuddelt und wie gewöhnlich gehämmert <sup>3)</sup>.

**Schlussfolgerungen <sup>4)</sup>.** Vergleicht man die neueren Rennprocesse mit den älteren, so ergibt sich für diejenigen, welche als Versuche wirklicher Verbesserungen angesehen werden müssen, als wesentlicher Unterschied, dass die Reduction des Eisenoxysds der Erze in einem geschlossenen Raun theils durch Einwirkung beigemengter Kohle, theils durch reducirende Gase bewirkt wird, und dass das reducirte Eisen erst nachher einem Schweissprocesse unterliegt. Hierdurch wollte man den Nachtheil des Rennheerdes und Stückofens vermeiden, welcher dadurch entstand, dass der Gebläsestrom auf das reducirte Eisen einwirkte, es daher wieder oxydiren und verschlacken konnte. Aber abgesehen von der mangelnden Einfachheit der Apparate, welche hierzu vorgeschlagen worden sind, haben alle einen diesem Vorthail entgegenstehenden Nachtheil. Das reducirte Eisen findet sich nach Vollendung der Operation im schwammartigen, d. h. porösen Zustande. Wird es nicht sehr bedeutend abgekühlt, ehe es an die atmosphärische Luft kommt, so verbrennt es <sup>5)</sup> oder oxydirt sich von Neuem. Man muss also die bei der Reduction von dem metallischen Eisen aufgenommene Wärme ungenutzt lassen; man muss ferner den Process unterbrechen, während man ihn im Stückofen ebenso wie im catalonischen Feuer unmittelbar fortsetzte.

<sup>1)</sup> A. D. 1854, August 7th., Nr. 1730, Abridgments, p. 176. — <sup>2)</sup> Dies kann allerdings ebenso einen Tiegel wie einen Cementirofen bedeuten. — <sup>3)</sup> A. D. 1856. April 8, Nr. 851. Abridgments, p. 222. — <sup>4)</sup> Des Bearbeiters. — <sup>5)</sup> Vergl. das S. 17 über das Verbrennen des metallischen Eisens Gesagte.

Was die Vollkommenheit der Reduction anbelangt, so theilen die neueren mit den älteren Rennarbeiten das Schicksal, dieselbe nicht bestimmen zu können. Theilweise noch unreducirtes Eisen, reines, stahlartig gekohltes, ja roheisenähnliches Eisen sind die wechselnden Producte, deren Erzeugung von so vielen Umständen abhängig ist, dass die Beurtheilung und Leitung für einen praktischen Process zu schwierig ist, während directe Proben gerade wegen der geschlossenen Apparate unmöglich sind.

Die folgende Arbeit würde eine einfache Schweissarbeit sein, wenn erstens das Erz ganz rein gewesen wäre, d. h. ausser Eisenoxyd oder Oxydul, Kohlensäure und Wasser nichts enthalten hätte, und wenn zweitens das Product einerseits keinen Sauerstoff mehr, andererseits noch keinen Kohlenstoff enthielte. Beides findet aber nur in Ausnahmefällen statt. Denn auch die reinste Aufbereitung unreiner Erze, selbst wenn sie nicht zu kostspielig wäre, würde ein von Erdarten freies Product nicht liefern, und schon Verschiedenheit in der Grösse der aufgegebenen Stücke bedingt die Ungleichförmigkeit der Reduction beziehungsweise Kohlhung. Die Bedingungen sind jetzt gegen den Betrieb der Stücköfen und Luppenfeuer nicht viel günstiger. Operirt man im Puddelofen, so wird zwar nicht der Einfluss des Gebläsestroms, wohl aber der Zutritt der natürlichen Zugluft zu fürchten sein und zwar namentlich in der ersten Periode der Wiedererhitzung des porösen und daher der Oxydation sehr zugänglichen Eisens, so dass man nicht ohne wohlberechtigten Grund in den wenigen Fällen, wo einer der geschilderten Processe, nämlich der Gurltsche, wirklich in die Praxis übergegangen ist, die Schweissarbeit im Holzkohlenherde vornimmt.

Andererseits wird die Verschlackung des noch oxydirten sowie des wieder oxydirten Eisens durch die jetzt erst zum Schmelzen gebrachten Gangarten, namentlich die Kieselsäure, in keinem geringeren Verhältnisse stehen als bei den älteren Processen, und der Abgang an Metall daher auch kein erheblich geringerer sein.

Auch ohne die Principien der mittelbaren Methode der Schmiedeeisen- und Stahldarstellung, deren Betrachtung der Gegenstand der folgenden Abschnitte sein wird, näher zu kennen, lässt sich doch schon jetzt beurtheilen, warum diese Methode nicht wieder durch die unmittelbare verdrängt worden ist, es sei denn, dass man es mit ganz ausnahmsweisen Bedingungen, d. h. besonders reinem und dabei leicht reducirbarem Erze zu thun gehabt habe:

Bei der mittelbaren Darstellung des Schmiedeeisens, bei welcher zuvor Roheisen, d. h. also kohlehaltiges Eisen erzeugt und dieses durch einen zweiten Process der Entkohlung erst in Schmiedeeisen umgewandelt werden soll, wird zwar auch das Eisenoxyd zuerst reducirt, aber der reducirte poröse Eisenschwamm findet ohne mit der Luft oder anderen oxydirenden Substanzen in Berührung zu kommen, ohne abgekühlt werden zu müssen, Gelegenheit, sich innerhalb einer reducirenden Atmosphäre zu

einer leicht schmelzbaren Kohlenstoffverbindung umzuwandeln, einer Verbindung, die zugleich mit den Gangarten und Zuschlägen (der Schlacke) schmilzt und sich in flüssigem Zustande leicht von jener sondert. Diese Sonderung der Gangarten geschieht nach dem directen Prozesse in einer besonderen Manipulation, bei welcher das reducirte poröse fast unschmelzbare Eisen sehr leicht heftiger Oxydation ausgesetzt ist. Das oxydirte Eisen ist aber für das Ausbringen verloren. Mit anderen Worten findet also die Scheidung der Gangarten vom Eisen beim directen Process auf Kosten der Quantität des Eisens statt, beim indirecten Process aber auf Kosten der Qualität; dort verliert man Eisen, hier nimmt das Eisen Kohlenstoff auf. Das verlorene Eisen bleibt verloren, den aufgenommenen Kohlenstoff kann man dagegen leicht durch den Frischprocess wieder entfernen. Die Sonderung wird beim indirecten Process, wo man es mit zwei flüssigen Substanzen zu thun hat, eine weit vollständigere sein, als beim directen, wo das Eisen höchstens teigig wird. Im ersteren Falle kommt auf gewisse Schwankungen im Temperaturgrade wenig an, im letzteren sehr viel, denn dort wird das Eisen nur mehr oder weniger gekohlt, mehr oder weniger frei von fremden Substanzen sein, hier wird jede Ueberschreitung der normalen Temperatur eine Sinterung und damit einen Eisenverlust, eine Verminderung derselben eine unvollständige Reduction, d. h. wieder einen Eisenverlust veranlassen. Der Gründe zum Temperaturwechseln innerhalb geringer Grenzen giebt es aber so viele, dass man in der Praxis ihrer nicht immer Herr bleiben kann. Ein Eisenverlust findet beim indirecten Process im Hohofen fast gar nicht statt, wohl aber beim Frischen. Hier erreicht er aber niemals denjenigen, welchen alle directen Methoden aufzuweisen haben, weil ein grosser Theil des oxydirten Eisens durch den Kohlenstoff wieder reducirt wird, wie dies bei Beschreibung des Frischprocesses näher erläutert werden wird und weil das flüssige Roheisen von Schlacke fast so lange bedeckt und umhüllt bleibt, bis die Entkohlung den richtigen Grad erreicht hat und das Eisen nur noch im teigigen Zustande existiren kann, während bei dem Schweißen des reducirten Eisens die Schlacke erst nach und nach flüssig wird und das niemals flüssige Eisen so lange unbedeckt der Einwirkung der Oxydation ausgesetzt ist.

Fasst man die Erfolge der beschriebenen älteren und neueren Rennarbeiten zusammen, so findet man, dass die Abscheidung der Gangarten auf zwei Weisen erfolgen kann.

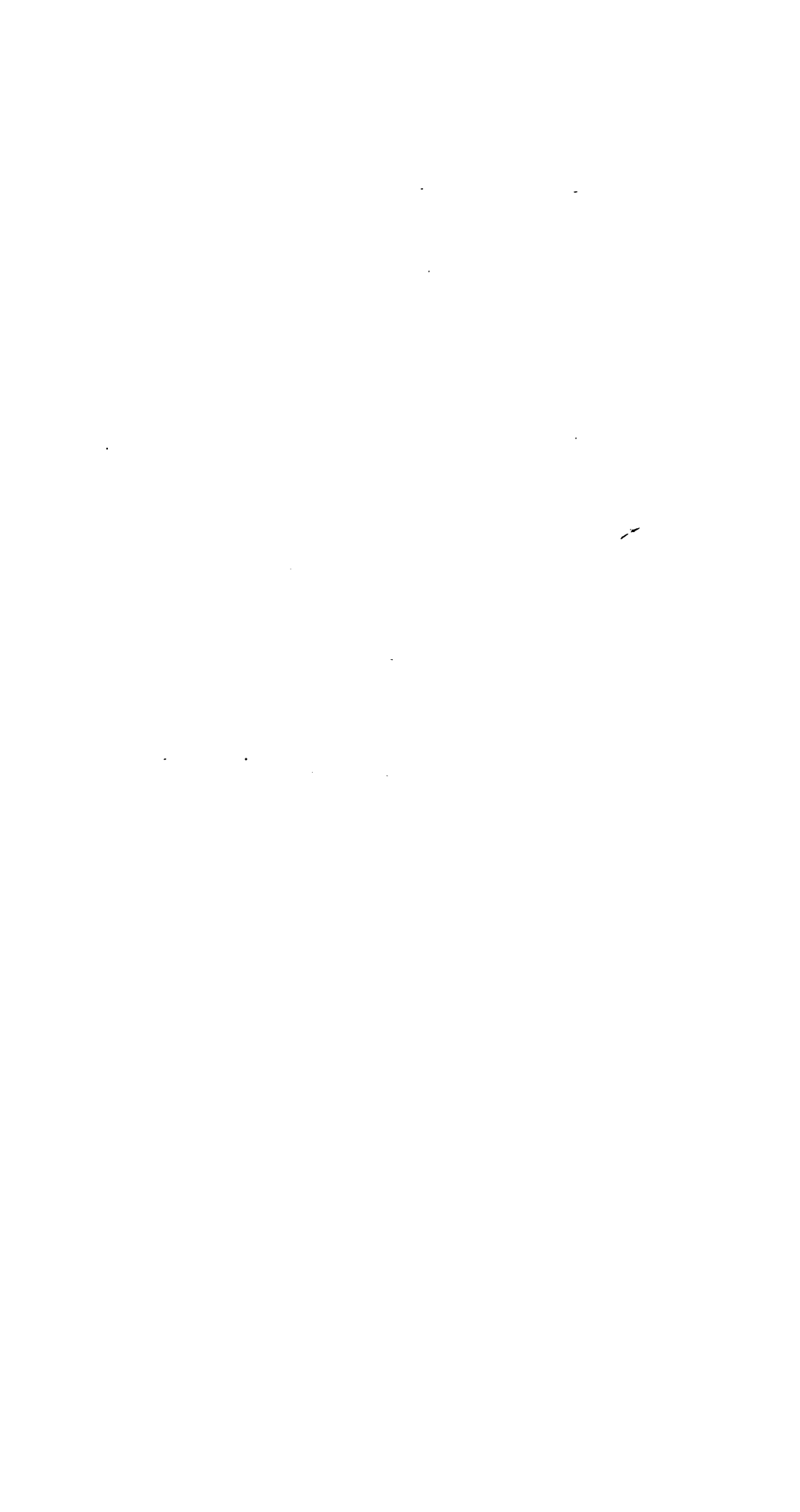
- 1) Man stellt eine so flüssige Schlacke her, dass dieselbe bei einer Temperatur, welche nur wenig höher ist als die zu einer Reduction erforderliche, verhältnissmässig geringe Temperatur, schmelzbar ist. Dies ist bei allen älteren Rennarbeiten, sowohl im Heerde wie im Schachtofen, der Fall. Die Leichtflüssigkeit wird aber dabei durch Aufnahme von Eisenoxydul bedingt, ist also stets mit Eisenverlust verbunden. Das Schweißen findet dann in demselben Apparate statt, wobei die Schlacke

oxydirend auf den etwa aufgenommenen Kohlenstoffgehalt des Eisens wirkt.

2) Man reducirt erst bei niedriger Temperatur und scheidet dann bei höherer Temperatur die Gangarten ab. Dies ist das Princip der neueren Rennarbeiten. Hierbei werden zwei getrennte Apparate nöthig und der Eisenverlust findet theils in Folge unvollständiger Reduction, theils in Folge wieder eintretender Oxydation namentlich beim Schweißen statt; die Abscheidung der Schlacke ist eine sehr unvollkommene.

Unter den gewöhnlichen Verhältnissen hat hiernach weder die ältere noch die neuere Methode Aussicht auf Erfolg und Verbreitung. Wo reichlich sehr reine Erze vorkommen, die zugleich leicht reducirbar sind, oder da, wo man zwar nur Erze von mittlerer Güte haben kann, indessen wegen Reichthum an billig zu beschaffenden Erzen einen grossen Eisenverlust nicht zu scheuen braucht, da wird der Process noch Anwendung finden können; die Einfachheit und geringe Kostspieligkeit der erforderlichen Apparate wird ihn auch da noch geeignet erscheinen lassen, wo grössere Anlagen schwierig auszuführen sind, also in verhältnissmässig uncultivirten Gegenden.

---











THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY  
REFERENCE DEPARTMENT

**is book is under no circumstances to be  
taken from the Building**

[illegible]



